

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / F. EMICH, Graz / H. EPPINGER, Wien / F. FEIGL, Wien
H. LIEB, Graz / H. MOLISCH, Wien / F. PREGL †, Graz / B. WASICKY, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, H. Alber-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, A. Benedetti-Pichler-New York, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Biltz-Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, O. Dufert-Wien, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Eegriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Felckenberg-Bern, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, W. Gellmann-Hannover, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravesteln-Delft, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Paris, M. Haltinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, J. Kissner-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Paris, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Koller-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lund-Stavanger, K. L. Matjaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Mayrhofer-Wien, L. B. Mendel-New Haven, A. Molati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, J. B. Niederl-New York, C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Paull-Wien, E. Philipp-Linsbruck, L. Pincussen-Berlin, D. Prianschnikow-Moskau, H. Pribram-Prag, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Raurich-Sas-Madrid, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-München, H. Schmalz-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Stedentopf-Jena, E. v. Skramilk-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, W. Stepp-Breslau, A. Stock-Karlsruhe, J. Stoklasa-Praha, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Vlehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Winterstein-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.



Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfang.

EMIL HAIM & CO.

WIEN UND LEIPZIG

1935

Wir empfehlen beiliegende Prospekte besondere Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25

Postspark.-Konto 48.473

**Alle Apparate für die
quantitative organische Mikroanalyse**

nach Prof. Pregl

**Alle mikrochemischen
Apparate und Behelfe**

nach Prof. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach Doz. Feigl

**Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate**

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei,
Schleiferei, und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

EINE EMPFINDLICHE TÜPFELREAKTION AUF
ASCORBINSÄURE (C-VITAMIN).

Von

HENRY TAUBER.

Aus dem Institut für Physiologie und Physiologische Chemie des New York
Homeopathic Medical College and Flower Hospital, New-York.

(Eingelangt am 28. November 1934.)

Im folgenden wird eine Tüpfelreaktion auf Ascorbinsäure (C-Vitamin) beschrieben. Das Prinzip der Reaktion ist die Reduktion einer Kaliumferrizyanidlösung durch eine saure Ascorbinsäurelösung und die Überführung des entstandenen Kaliumferrozyanids in Berlinerblau durch Zugabe von Ferrisulfat.

Lösungen.

1. 8% ige Essigsäure.

2. Ferrisulfatlösung. Ein Gramm Ferrisulfat chemisch rein und wasserfrei wird mit 80 ccm destilliertem Wasser und mit 18 ccm 85%iger Phosphorsäure (H_3PO_4) versetzt, bei Siedehitze aufgelöst und eine 1%ige $KMnO_4$ -Lösung tropfenweise zugegeben bis die Lösung schwach rosa gefärbt ist. Es werden 0,6 bis 0,7 ccm verbraucht, um die reduzierenden Verunreinigungen in der Phosphorsäure-Ferrisulfatlösung zu oxydieren. Man kocht einige Minuten, filtriert und verdünnt nach dem Erkalten zu 100 ccm.

3. 0,4% ige Kaliumferrizyanidlösung. Das Ferrizyanid muß chemisch rein und frei von Ferrozyanid sein. Gleiche Teile der Lösung 1, 2 und 3 sollen, wenn vermischt, keine Spuren von Blaufärbung geben.

Nachweis.

Man mazeriert einige Gramm Pflanzen- oder Organgewebe mit der zwei- bis dreifachen Menge heißer 8% iger Essigsäure für einige Minuten in einer Epruvette mit einem Glasröhrchen mit

scharfer Kante. Ein Tropfen des Essigsäureextrakts wird auf ein doppeltes Filter gebracht. Das erste Filtrierpapier dient als Filter für den Extrakt und das zweite wird für den Nachweis benützt. Man gebe einen Tropfen der Ferrizyanidlösung auf die Stelle des durchgefilterten Tropfens und dann einen Tropfen der Ferrisulfatlösung. Bei Anwesenheit von mindestens 0,003 mg Ascorbinsäure in 0,05 ccm entsteht innerhalb einer halben Minute eine Blaufärbung. Bei Mengen größer als 0,005 mg entsteht die blaue Farbe gleich nach Ferrisulfat-Zusatz. Zitronensaft enthält 0,6 mg Ascorbinsäure pro ccm. Dreimal verdünnt und geschüttelt mit Essigsäure (die 8%ige Essigsäure beseitigt störende Proteine und ist gleichzeitig ein gutes Lösungsmittel für die Ascorbinsäure und es soll auch diese Reaktion in saurer Lösung ausgeführt werden), also 0,2 mg pro ccm, daher 0,01 mg pro Tropfen (0,05 ccm) gibt augenblicklich eine tiefblaue Farbe nach Zusatz der beiden Reagenzien. Wenn aber in einer Minute die Blaufärbung nicht entsteht, muß der Versuch als negativ angesehen werden, da in manchen Ausnahmefällen gewisse Gerbstoffe nach längerer Zeit auch eine Reduktion bewirken können. Dies ist natürlich ein seltener Fall. Zerstörung der Ascorbinsäure kann als Kontrolle dienen (z. B. Durchsaugen von Luft bei schwach alkalischer Reaktion). Die gesamte Ascorbinsäure ist fast immer in der reduzierten Form in den Geweben vorhanden. Eine Reduktion der oxydierten Form kann mit Schwefelwasserstoff durchgeführt werden. Das H_2S muß aber dann mit N_2 entfernt werden. (Man prüft auf H_2S durch Alkalisieren mit NH_4OH und Zugabe von 2%iger Lösung von Natriumnitoprussid.)

Harnsäure stört nicht. Zuckerlösungen stören nur, wenn erst mit Alkali gekocht wird. Große Mengen von Cystein, Glutathion und Pyrogallol stören. Mengen, die man gewöhnlich in Geweben antrifft, sind nicht von Bedeutung. In wichtigen Fällen müssen biologische Versuche den chemischen Nachweis bestätigen.

Diese Methode eignet sich besonders für Studierende der physiologischen Chemie und der Botanik, da man in einigen Minuten in Pflanzen und tierischen Geweben das C-Vitamin nachweisen kann.

Über eine quantitative Ascorbinsäure-Bestimmung vgl. H. TAUBER und I. S. KLEINER, J. Biol. Chem., **108**, 563 (1935).

SULLA RICERCA MICROCHIMICA DELLO IODIOIONE.

Di

SELIM AUGUSTI.

Laboratorio chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale, Salerno.

(Eingelangt am 30. November 1934.)

R. CIUSA ed A. TERNI¹ hanno proposto un metodo per il riconoscimento dello iodioione, basato sul fatto che la soluzione di un ioduro, trattata con una soluzione ammoniacale di nitrato di mercurioammonio, dà un precipitato rosso o giallo di ioduro di mercurioammonio, secondo l'equazione:



Secondo questi AA. si riesce con questo metodo a svelare la presenza di gr. 0,000025 di ioduro di potassio.

Un'altra reazione, da me proposta², consiste nel trattare il soluto contenente ioduro con ipoclorito sodico e quindi con soluzione di solfato o cloruro di magnesio: si ottiene un precipitato rosso-bruno, di composizione non ancora precisamente nota³. Si riesce in tal modo a svelare la presenza di quantità fino a gr. 0,00025 di iodioione.

Io ho pensato di utilizzare entrambe queste reazioni per il riconoscimento microchimico dello iodioione, mediante prova alla tocca⁴.

¹ Gazz. Chim. Ital. XLIII, II, 86 (1913).

² S. AUGUSTI. Annali di Chimica Applicata XXIII, 348 (1933).

³ Ho tuttora in corso di studio la composizione del precipitato, che, secondo alcuni AA., è dovuto ad adsorbimento di iodio da parte di $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

⁴ La reazione è stata già da me applicata alla tocca, per il riconoscimento del catione magnesio. S. AUGUSTI. Annali di Chimica Applicata XXIV, 531 (1934).

I. Reazione CIUSA-TERNI.

Per applicare la reazione CIUSA-TERNI microchimicamente, alla tocca, consiglio di procedere nel modo seguente: „una goccia del soluto in esame viene addizionata, su piastrina di porcellana, di una goccia di soluzione ammoniacale di nitrato di mercurioammonio⁵: un precipitato rosso o giallo (a seconda delle quantità presenti) indica la presenza dello iodioione.“

Per determinare la sensibilità della reazione, ho preparato una soluzione decinormale di ioduro di potassio (KI N/10) e da questa, per successive diluizioni, soluzioni N/100, N/500, N/1000, N/5000, N/10.000. Ho eseguito la reazione, nel modo dianzi indicato, prelevando una goccia del soluto di ioduro, mediante una pipetta che dà 28 gocce per 1 cc. (1 goccia = $\frac{1}{28}$ di cc. = 0,035 cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc	Titolo soluzione KI	Reazione	Quantità di KI gr.	Quantità di I ⁻ gr.
1	0.035	N/10	Precipitato rosso-scuo, intensissimo	0.0005929	0.0004533
1	0.035	N/100	Precipitato rosso abbondante, reazione nettissima	0.00005929	0.00004533
1	0.035	N/500	Precipitato giallo-rosso; reazione nettissima	0.00001185	0.000009066
1	0.035	N/1000	Precipitato giallo-rosso, abbondante; reazione netta	0.000005929	0.000004533
1	0.035	N/5000	Precipitato giallo; reazione netta	0.000001185	0.0000009066
1	0.035	N/10000	Precipitato giallastro, lieve; reazione netta	0.0000005929	0.0000004533
1	0.035	N/20000	Precipitato giallastro, lievissimo, ma net- tamente visibile	0.0000002964	0.0000002266 (limite)

⁵ Il reattivo CIUSA-TERNI, soluzione ammoniacale di nitrato di mercurioammonio, si prepara, secondo questi AA., (l. c.), sciogliendo gr. 10 di nitrato mercurico in cc. 50 di acqua acidulata con cc. 5 di acido nitrico ed addizionando la soluzione ottenuta di cc. 60 di ammoniaca concentrata.

Dai risultati sopra riportati si rileva che la reazione è sensibile fino alla presenza di γ 0,22 di iodioione (1 : 160.000).

II. Reazione S. Augusti.

Con la reazione da me indicata si può riconoscere la presenza dello iodio in una soluzione, sia che esso vi si trovi allo stato libero che allo stato combinato (iodioione).

Applicando la reazione alla tocca, consiglio di procedere nel modo seguente:

a) *riconoscimento dello iodio libero*: „una goccia del soluto in esame viene addizionata, su piastrina di porcellana, di una goccia di soluzione molto diluita di idrossido di sodio⁶ e quindi di una goccia di soluzione all'1% di solfato di magnesio: un precipitato rosso-bruno è indizio della presenza dello iodio“;

b) *riconoscimento dello iodioione*: „una goccia del soluto in esame viene addizionata, su piastrina di porcellana, di una goccia di soluzione diluita di ipoclorito sodico e quindi di una goccia di soluzione all'1% di solfato di magnesio: un precipitato rosso-bruno è indizio della presenza dello iodioione I^- “.

Per determinare la sensibilità della reazione per il riconoscimento dello iodio libero, ho preparato una soluzione decinormale di iodio (I N/10) e da questa, per successive diluizioni, soluzioni N/100, N/250, N/500, N/1000. Ho eseguito la reazione, nel modo dianzi indicato, su di una goccia di soluzione iodica, prelevata mediante una pipetta che dà 28 gocce per 1 cc. (1 goccia = $1/28$ di cc. = 0,035 cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

⁶ Occorre evitare con cura ogni eccesso di idrossido di sodio, poiché il precipitato rosso si decolora in presenza di un eccesso di alcali (S. AUGUSTI, l. c.).

Gocce	Cc	Titolo soluzione di iodio	Reazione	Quantità di iodio gr.
1	0.035	N/10	Precipitato rosso-bruno; reazione nettissima	0.0004533
1	0.035	N/100	id.	0.00004533
1	0.035	N/250	Precipitato rosso-bruno; reazione nettamente visibile dopo qualche secondo; il precipitato aumenta con il riposo	0.00001813
1	0.035	N/500	Precipitato rosso-bruno, lieve	0.000009066
1	0.035	N/1000	Precipitato rosso-bruno, lievissimo; nettamente visibile dopo 1—2 minuti	0.000004533 (limite)

Da cui si rileva che la sensibilità-limite della reazione è di γ 4,5 di iodio (1: 7720).

Per determinare la sensibilità della reazione per la ricerca dello iodio, ho preparato una soluzione decinormale di ioduro di potassio (KI N/10) e da questa, per successive diluizioni, soluzioni N/100, N/250, N/500. Ho eseguito la reazione, nel modo dianzi indicato, su di una goccia del soluto di ioduro, prelevata mediante una pipetta che dà 28 gocce per 1 cc. (1 goccia = $1/28$ di cc. = 0,035 cc.).

I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc.	Titolo soluzione KI	Reazione	Quantità di KI gr.	Quantità di I ⁻ gr.
1	0.035	N/10	Precipitato rosso-bruno, abbondante; reazione nettissima	0.0005929	0.0004533
1	0.035	N/100	id; reazione netta	0.00005929	0.00004533
1	0.035	N/250	Precipitato rosso-bruno, lieve; reazione nettamente visibile dopo qualche secondo	0.00002371	0.00001813
1	0.035	N/500	Precipitato rosso-bruno, lievissimo; nettamente visibile dopo 1—2 minuti	0.00001185	0.000009066 (limite)

Dai risultati sopra riportati si rileva che la sensibilità-limite della reazione è di γ 9 di iodioione.

La reazione proposta da R. CIUSA ed A. TERNI è molto più sensibile di quella da me proposta, però quest'ultima si presta bene per la caratterizzazione degli ioduri, sia inorganici che organici, e per la ricerca dello iodioione in presenza di anioni Cl^- e Br^- , nel corso della comune analisi qualitativa.

Riassunto.

L'A. applica al riconoscimento microchimico dello iodioione due reazioni: una, proposta da R. CIUSA ed A. TERNI, basata sulla formazione dello ioduro di mercurioammonio; l'altra, proposta dallo A. stesso, basata sulla formazione di un precipitato rosso-bruno per azione dell'ipoclorito di sodio e del solfato o cloruro di magnesio. Le sensibilità rispettive sono di γ 0,22 di iodioione per la reazione CIUSA-TERNI e di γ 9 di iodioione per la reazione S. AUGUSTI.

Zusammenfassung.

Die mikrochemische Untersuchung auf Jod-Ion.

Das Jod-Ion kann durch folgende zwei Tüpfelreaktionen nachgewiesen werden: 1. Mit einer ammoniakalischen Lösung von Mercuriammoniumnitrat (Reagens von CIUSA und TERNI, 10 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, gelöst in 50 cm^3 H_2O , und 5 cm^3 HNO_3 , darauf werden 60 cm^3 konz. NH_3 hinzugefügt). Es entsteht bei Anwesenheit von Jod ein orangegelber oder gelber Niederschlag ($\text{Hg}_2\text{N} \cdot \text{J}$). Empfindlichkeitsgrenze 0,22 γ Jod. 2. Mit einer verdünnten Lösung von Natriumhypochlorit und einer 1%igen Magnesiumsulfatlösung (Reagens von S. AUGUSTI). Bei Anwesenheit von Jod entsteht der bekannte braune Niederschlag. Empfindlichkeitsgrenze 9 γ Jod.

IL CLORIDRATO DI P-AMINOFENOLO COME REATTIVO DEI CATIONI RAME E FERRO.

Di

SELIM AUGUSTI.

Laboratorio Chimico del R. Istituto Tecnico Commerciale, Salerno.

(Eingelangt am 30. November 1934.)

Avendo constatato che una soluzione alcoolica di p-aminofenolo, o meglio del suo cloridrato, $C_6H_4(OH) \cdot NH_2 \cdot HCl$, dà con i sali rameici e ferrici dei precipitati violetti caratteristici, ho pensato di utilizzare queste reazioni per il riconoscimento dei cationi Cu^{++} ed Fe^{+++} .

I. Reazione con il Catione Rameico Cu^{++} .

Trattando un soluto rameico con una soluzione alcoolica di cloridrato di p-aminofenolo, aggiunta a goccia a goccia, si ottiene un precipitato violetto-azzurro.

Circa l'andamento della reazione ho potuto osservare quanto segue:

a) il precipitato si ottiene ugualmente adoperando un soluto di solfato, cloruro o nitrato di rame e la reazione è quindi caratteristica del catione rameico Cu^{++} ;

b) il precipitato ottenuto è violetto-azzurro intensissimo per quantità piuttosto rilevanti di catione Cu^{++} , e tanto più azzurro quanto maggiore è la quantità di questo catione, mentre è di colore violetto-rossastro per quantità piuttosto piccole di catione Cu^{++} , e tanto più rossastro quanto minore è la quantità di questo catione;

c) il precipitato ottenuto da soluti di solfato o di cloruro di rame è violetto-azzurro e col riposo vira al rosso-violetto; il precipitato ottenuto da un soluto di nitrato di rame è violetto-azzurro e col riposo diventa sempre più azzurro;

d) il precipitato ottenuto da un soluto di acetato di rame è bruno, ma se alla soluzione di acetato si aggiunge, prima della precipitazione, qualche goccia di acido solforico, cloridrico o nitrico, il precipitato è violetto-azzurro, come nei casi precedentemente riportati; in presenza di acido acetico si ottiene un precipitato violetto, che vira subito al rosso-bruno;

e) il precipitato violetto-azzurro, ottenuto dalla precipitazione di un soluto di solfato, cloruro o nitrato rameico, è insolubile in acqua, solubile in alcool, con colorazione violetta;

f) la reazione non viene ostacolata né impedita dalla presenza dei cationi Ag^+ , Pb^{++} , Hg^{++} , Bi^{+++} , Cd^{++} , Sn^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Ca^{++} , Sr^{++} , Ba^{++} , Mg^{++} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ . L'azione di questi cationi è stata provata sia eseguendo la reazione singolarmente su di un soluto contenente un sale dei cationi indicati, sia eseguendo la reazione con soluto rameico in presenza, volta a volta, di uno dei soluti sopra indicati;

g) la reazione non viene sensibilmente ostacolata dalla presenza di quantità, anche proporzionalmente rilevanti, di anioni Cl^- , NO_3^- , SO_4^{--} ;

h) reazione simile a quella del catione rame si ottiene con il catione ferrico Fe^{+++} (vedi oltre);

i) la reazione viene intensificata dall'aggiunta di acido acetico al soluto rameico;

l) provando con soluzioni in proporzioni variabili di cloridrato di p-aminofenolo in alcool, ho osservato che il reattivo migliore è costituito da una soluzione alcoolica al 2%, in alcool a 96°;

m) la reazione può essere applicata sia macrochimicamente che microchimicamente, alla tocca;

n) adoperando come reattivo una soluzione acquosa di cloridrato di p-aminofenolo, invece della soluzione alcoolica, si ha una reazione molto meno evidente ed i precipitati sono più rossastri.

REAZIONE MACROCHIMICA.

„Alcuni cc. del soluto in esame vengono addizionati, a goccia a goccia, di 1—2 cc. di soluzione alcoolica al 2% di cloridrato di p-aminofenolo: un precipitato od

intorbidamento violetto indica la presenza del catione rameico.“

Per determinare la sensibilità della reazione, ho preparato una soluzione decinormale di solfato di rame, e da questa, per successive diluizioni, soluzioni N/100 e N/1000. I risultati ottenuti, eseguendo la reazione su cc. 5 di soluzione rameica, sono i seguenti:

Cc	Titolo soluzione $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Reazione	Quantità di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gr.	Quantità di Cu^{++} gr.
5	N/10	Precipitato violetto, intenso	0.0624	0.01589
5	N/100	id.	0.00624	0.001589
5	N/1000	Precipitato violetto, lieve	0.000624	0.0001589 (limite)

Da cui si rileva che la reazione macrochimica è sensibile fino alla presenza di mgr. 0,15 di catione rame.

REAZIONE MICROCHIMICA.

La reazione microchimica, alla tocca, può essere applicata nel modo seguente:

„una goccia del soluto in esame viene addizionata, su piastrina di porcellana, di una o due gocce di una soluzione alcoolica al 2% di cloridrato di p-amino-fenolo un precipitato od intorbidamento violetto-azzurro o violetto indica presenza di catione rame.“

Aggiungendo ad una goccia del soluto una goccia di acido acetico diluito si rende più netta la reazione.

Per determinare la sensibilità della reazione, ho preparato una soluzione decinormale di solfato di rame e da questa, per successive diluizioni, soluzioni N/50, N/100, N/500, N/1000, N/5000. Ho eseguito la reazione, nel modo sopra indicato, su di una goccia del soluto rameico, prelevata mediante una pipetta che dà 25 gocce per 1 cc. (1 goccia = $1/25$ di cc. = 0,04 cc.).

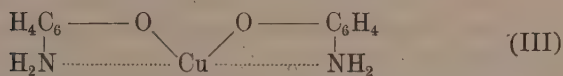
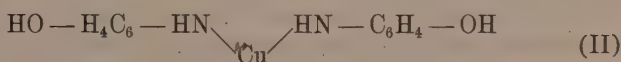
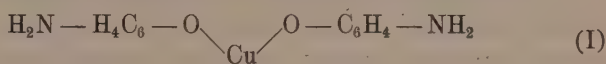
I risultati ottenuti sono i seguenti:

Gocce	Cc	Titolo soluzione $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	Reazione	Quantità di $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ gr.	Quantità di Cu^{++} gr.
1	0.04	N/10	Precipitato violetto-azzurro, intenso, che diventa più rossastro con il riposo	0.0004994	0.00012714
1	0.04	N/50	id.	0.00009988	0.00002542
1	0.04	N/100	Precipitato violetto-rossastro intenso	0.00004994	0.000012714
1	0.04	N/500	Precipitato violetto, lieve	0.000009988	0.000002542
1	0.04	N/1000	id.	0.000004994	0.0000012714
1	0.04	N/5000	Precipitato violetto, lievissimo, ma nettamente visibile	0.0000009988	0.0000002542 (limite)

Da cui si rileva che la sensibilità-limite è di γ 0,2 di catione rameico (1:160.000).

COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PRECIPITATO.

Per il precipitato ottenuto sono possibili tre formole:

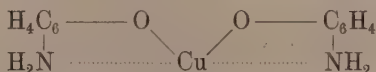


Cioè o il rame ha sostituito l'idrogeno dell'ossidrile fenolico (I), o ha sostituito l'idrogeno del gruppo aminico (II) oppure ha formato un complesso interno (III), per valenze di coordinazione.

Ho osservato che detto precipitato non cambia colore per trattamento con ammoniaca, né dà più le reazioni caratteristiche del catione rame.

La formola (I) è quindi da scartarsi, poiché con tale costituzione, per azione dell'ammoniaca, si dovrebbe avere cambiamento di colore, per formazione di un sale di cuproammonio del tipo

acqua, solubili nei solventi organici: come ho esposto precedentemente, il composto esaminato risponde a questi requisiti. In conclusione di quanto sopra esposto, ritengo possibile che dai soluti rameici, per azione di una soluzione alcoolica di cloridrato di p-aminofenolo, si formi un complesso interno, al quale penso si debba attribuire la formola²:



Ad ogni modo quanto ho sopra esposto merita più profonda conferma sperimentale, che mi riprometto di eseguire non appena ne avrò la possibilità.

II. Reazione con il Catione Ferrico Fe^{+++} .

Trattando un soluto ferrico con una soluzione alcoolica di cloridrato di p-aminofenolo, aggiunta goccia a goccia, si ottiene un precipitato violetto-azzurro, che con il riposo diventa sempre più intensamente azzurro.

Circa l'andamento della reazione ho osservato quanto segue:

a) i precipitati ottenuti con i sali ferrici sono simili a quelli ottenuti con i sali rameici, però mentre un precipitato dovuto a questi ultimi (solfato o cloruro di rame) con il riposo perde il tono di azzurro e tende a diventare sempre più rossastro, invece un precipitato dovuto ad un sale ferrico diventa sempre più intensamente azzurro con il riposo. Questa osservazione permette di differenziare il rame dal ferro;

b) il precipitato si ottiene ugualmente adoperando un soluto di cloruro, nitrato o solfato ferrico e la reazione è quindi caratteristica del catione ferrico Fe^{+++} ;

c) il precipitato è insolubile in acqua, solubile in alcool, con colorazione violetta;

d) i cationi e gli anioni che non ostacolano la reazione sono gli stessi indicati precedentemente per il rame;

² Il colore violetto-azzurro del composto comprova l'esistenza di un legame sull'atomo di azoto (l. c.). Si noti ancora che la possibilità della formazione di complessi interni, oltre che dalla costituzione chimica della molecola organica, dipende anche dalla natura del catione, è cioè specifica di alcuni cationi (e fra questi il rame).

e) anche per il catione ferrico, l'aggiunta di acido acetico intensifica la reazione;

f) con soluzione acquosa del reattivo la reazione è molto meno evidente ed i precipitati sono più rossastri;

g) la reazione può essere applicata sia macrochimicamente che microchimicamente, alla tocca.

REAZIONE MACROCHIMICA.

„Alcuni cc. del soluto vengono addizionati, a goccia a goccia, di 1—2 cc. di soluzione alcoolica al 2% di cloridrato di p-aminofenolo: un precipitato od intorbidamento violetto-azzurro indica la presenza del catione ferrico³.“

Per determinare la sensibilità della reazione, ho preparato una soluzione al 25‰ di allume ferrico⁴ e da questa, per successive diluizioni, soluzioni al 2,5‰, 0,25‰, 0,025‰. I risultati ottenuti, eseguendo la reazione su cc. 5 di soluzione ferrica, sono i seguenti:

Cc	Titolo soluzione $\text{FeK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Reazione	Quantità di $\text{FeK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ gr.	Quantità di Fe^{+++} gr.
5	25 ‰	Precipitato violetto-azzurro, intensissimo	0.125	0.01387
5	2.5 ‰	id., intenso	0.0125	0.001387
5	0.25 ‰	Precipitato violetto-azzurro	0.00125	0.0001387
5	0.025 ‰	Precipitato violetto, lieve, ma nettamente visibile	0.000125	0.00001387 (limite)

Dai risultati riportati si rileva che la sensibilità della reazione si estende fino alla presenza di mgr. 0,013 di catione ferrico.

³ Naturalmente previa eliminazione del catione rameico, eventualmente presente.

⁴ Ho prescelto l'allume ferrico $\text{FeK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, perché presenta il vantaggio di potersi pesare facilmente ed esattamente, non essendo igroscopico, e si può trovare facilmente puro in commercio.

REAZIONE MICROCHIMICA.

La reazione microchimica, alla tocca, può eseguirsi su carta da filtro o su piastrina di porcellana, nel modo seguente:

a) una goccia del soluto in esame viene portata, mediante una bacchetta di vetro, su carta da filtro, e quindi umettata con una o due gocce di soluzione alcoolica al 2% di cloridrato di p-aminofenolo: una macchia di colore violetto-azzurro è indizio della presenza del catione ferrico;“

oppure:

„b) una goccia del soluto in esame viene addizionata, su piastrina di porcellana, di 1 o 2 gocce di soluzione alcoolica del reattivo: un precipitato od intorbida-mento violetto-azzurro indica la presenza del catione ferrico.“

Aggiungendo ad una goccia del soluto ferrico una goccia di acido acetico diluito, la reazione è più netta.

Per determinare la sensibilità della reazione, mi sono servito di una soluzione iniziale di allume ferrico al 25‰, come dianzi indicato. Ho eseguito la reazione, su piastrina di porcellana, prelevando una goccia del soluto mediante una pipetta che dà 40 gocce per 1 cc. (1 goccia = 1/40 di cc. = 0,025 cc.). I risultati ottenuti sono i seguenti:

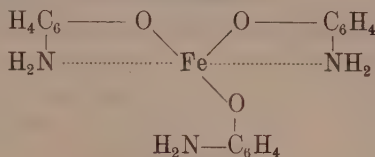
Gocce	Cc	Titolo solu- zione FeK (SO ₄) ₂ . . 12H ₂ O	Reazione	Quantità di FeK (SO ₄) ₂ . . 12H ₂ O gr.	Quantità di Fe +++ gr.
1	0.025	25 ‰	Precipitato violetto- azzurro, intensissimo	0.000625	0.00006936
1	0.025	2.5 ‰	id., intenso	0.0000625	0.000006936
1	0.025	0.25 ‰	id., lieve	0.00000625	0.0000006936
1	0.025	0.025 ‰	id., lievissimo	0.000000625	0.00000006936 (limite)

Da cui si rileva che la sensibilità-limite della reazione è di γ 0,069 di catione ferrico (1:360.440).

COMPOSIZIONE CHIMICA DEL PRECIPITATO.

Tenendo presenti le considerazioni fatte per il precipitato ottenuto dai sali rameici, e poiché il precipitato non dà più le

reazioni del catione ferrico, si può anche qui ritenere che per azione del cloridrato di p-aminofenolo sui soluti ferrici si formi un complesso interno dalla formola:



Riassunto.

Avendo osservato che una soluzione alcoolica di cloridrato di p-aminofenolo dà con i sali rameici e con i sali ferrici dei precipitati violetti caratteristici, l'A. propone di utilizzare queste reazioni per il riconoscimento dei cationi Cu^{++} ed Fe^{+++} . Il reattivo proposto è costituito da una soluzione alcoolica al 2% di cloridrato di p-aminofenolo. Le reazioni possono essere applicate sia macro- che micro-chimicamente. Le sensibilità rispettive sono: per il catione Cu^{++} : mgr. 0,15 (macroch.), γ 0,2 (microch.); per il catione Fe^{+++} : mgr. 0,013 (macroch.), γ 0,069 (microch.).

L'A. ritiene che tra la molecola del p-aminofenolo ed i cationi Cu^{++} ed Fe^{+++} si formino dei complessi interni, per valenze di coordinazione.

Zusammenfassung.

Das p-Aminophenol-Chlorhydrat als Reagens auf die Kationen Kupfer und Eisen (Cu^{++} und Fe^{+++}).

Das p-Aminophenol-Chlorhydrat, angewendet in 2%iger alkoholischer Lösung, gibt mit Kupfer- und Eisensalzen blau-violette Niederschläge. Die Reaktion kann makro- oder mikrochemisch (als Tüpfelreaktion) ausgeführt werden. Als Erkennungsgrenzen wurden gefunden:

Cu^{++} : Makrochemisch 0,15 mg. Mikrochemisch 0,2 γ .

Fe^{+++} : Makrochemisch 0,013 mg. Mikrochemisch 0,069 γ .

Andere Ionen stören nicht. Durch Zusatz von Essigsäure werden die Färbungen noch intensiver. — Die Niederschläge sind wahrscheinlich innere Komplexsalze.

ZUR QUANTITATIVEN MIKROBESTIMMUNG DES KUPFERS.

Von

FRIEDRICH HECHT und RICHARD REISSNER.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Dezember 1934.)

Im Verlaufe der Arbeiten auf dem Gebiete der quantitativen Mineral-Mikroanalyse, welche am hiesigen Institut seit einigen Jahren im Gang sind¹, beabsichtigten wir auch, Methoden zur Mikroanalyse sulfidischer Mineralien zu entwickeln. Für diesen Zweck erwies es sich erforderlich, zunächst für die einzelnen in solchen Mineralien vorkommenden Elemente Mikromethoden zu schaffen, bzw. schon bestehende derartige Methoden auf ihre Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen. Die erste dieser Arbeiten ist die vorliegende. Sie hat die Mikrobestimmung des Kupfers zum Gegenstande.

Wir überprüften drei bereits von anderen Autoren ausgearbeitete Methoden:

a) die Fällung mittels 5,7-Dibrom-8-Oxychinolin („5,7-Dibromoxin“) nach R. BERG und H. KÜSTENMACHER²;

b) die Fällung als Benzoinoxim-Kupfer nach F. FEIGL³, bzw. R. STREBINGER⁴;

¹ F. HECHT, Mikrochemie, **10**, 45 (1931); derselbe, Mitt. Inst. Ra-Forschung Wien, Nr. 281 (1931); derselbe, Mikrochemie, **12**, 193 (1932); F. HECHT und W. REICH-ROHRWIG, Mikrochemie, **12**, 281 (1932/33); W. REICH-ROHRWIG, Zeitschr. analyt. Chem., **95**, 315 (1933); F. HECHT, Americ. Journ. Sci. [5], **27**, 321 (1934); F. HECHT und H. KRAFFT-EBING, Mikrochemie, **15**, 39 (1934).

² Mikrochemie, EMICH-Festschrift, 26 (1930); s. a. Ztschr. anorg. u. allg. Chem., **204**, 215 (1932); L. W. HAASE, Ztschr. analyt. Chem. **78**, 113 (1929); s. a. V. MARSSON u. L. W. HAASE, Chem.-Ztg. **52**, 993 (1928).

³ Ber. **56**, 2083 (1923); Mikrochemie, **I**, 74 (1923).

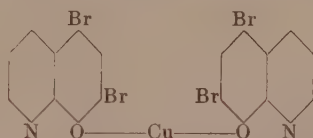
⁴ Mikrochemie, **I**, 72 (1923).

e) die Fällung als Kupfersalicylaldoxim nach F. EPHRAIM⁵ (bezw. W. REIF).

a) Mikrobestimmung des Kupfers mit
5,7-Dibromoxin.

Als Cu-Salzlösung wurde eine $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung verwendet, welche durch Makroelektrolyse gestellt worden war. 10 ccm dieser Lösung enthielten 0,654 mg CuO.

Der Niederschlag, den mineralsaure Cu-Salzlösungen mit 5,7-Dibromoxin geben, hat nach R. BERG folgende Zusammensetzung:



d. i. $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_4\text{ONBr}_2)_2$ entsprechend einem Cu-Gehalt von 9,53%.

Außer Kupfer werden nach R. BERG in mineralsaurer Lösung lediglich Eisen und Titan gefällt.

Die BERG'sche Fällungsvorschrift ist folgende: zur schwach salz- oder salpetersauren Metallsalzlösung gibt man einige ccm Aceton (die besten Werte werden in Lösungen erzielt, deren Acetongehalt etwa 30% und deren Säuregehalt einer $n/40$ — $n/50$ Konzentration entspricht). Nach dem Erwärmen auf etwa 50° gibt man unter Umrühren tropfenweise die Reagenslösung hinzu. Für die von BERG angewendeten Cu-Mengen genügten 5 ccm der 0,1% igen bis gesättigten 0,28% igen⁶ Reagenslösung. Nach etwa 3—5 Minuten gelinden Siedens wird je nach der Menge des Niederschlages durch entsprechende Mikrofiltriertiegel filtriert und mit warmem Waschwasser gewaschen, dessen Säure- und Acetongehalt den bei den Fällungsbedingungen angegebenen Konzentrationen entspricht. Der bei 110 — 120° getrocknete Niederschlag gelangt zur Wägung.

⁵ F. EPHRAIM, Ber., **63**, 1928 (1930); W. REIF, Mikrochemie, **IX**, 424 (1931).

⁶ Auf Grund einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Ing. Dr. R. BERG. Die in seiner Veröffentlichung (l. c.) an einer Stelle erfolgte Erwähnung einer 0,5% igen Lösung ist einem Druckfehler zuzuschreiben.

Die von BERG angeführten Beleganalysen zeigen sämtlich minimale Cu-Mengen angewendet (0,01—0,04 mg). Da derart kleine Quantitäten wohl nur in seltenen Fällen zur Bestimmung gelangen dürften, bemühten wir uns, die obere Grenze derjenigen Cu-Mengen festzustellen, welche in den Jenaer Mikrofilterbechern der üblichen Größe (durchschnittlicher Rauminhalt etwa 10 ccm) noch bequem bestimmt werden können. Diese Grenze ergab sich zu etwa 0,6—0,7 mg CuO. In solchen Fällen ist die Arbeitsvorschrift natürlich in einigen Punkten abzuändern. Nach unseren Erfahrungen ist die folgende die beste:

Die $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wird in einem Porzellantiegel oder einem Mikrobecher aus Jenaer Glas zur Trockene verdampft, dann mit etwa 0,1—0,2 ccm auf das 10fache verdünnter Salpetersäure und einigen Zehntel ccm heißen Wassers aufgenommen, in einen Mikrofilterbecher übergesaugt und mit heißem Wasser nachgespült, wobei das schließliche Endvolumen 2 ccm nicht überschreiten soll. Dann wird mit einer Mikropipette 0,1 ccm Aceton zugefügt und der Inhalt des Bechers auf einem nur ganz schwach siedenden Wasserbad auf etwa 50° erwärmt. Nun fügt man unter Umschwenken tropfenweise die gesättigte acetonische Dibromoxinlösung (rund 0,3%ig) hinzu und zwar für je 0,1 mg CuO 1 ccm des Fällungsreagenses. Dies entspricht etwa der 3—4fachen theoretisch erforderlichen Menge. Dann wird 10 Minuten lang auf schwach siedendem Wasserbad auf ungefähr 50° erwärmt und noch warm filtriert. Nach 3maligem Auswaschen mit Waschflüssigkeit⁷ wird 1 Stunde lang bei 110—115° getrocknet und dann gewogen. Die Trocknungszeit läßt sich bei Anwendung der von F. HECHT, W. REICH-ROHRWIG und H. BRANTNER⁸ angegebenen Vorrichtung zum Durchsaugen staubfreier Luft bedeutend verkürzen. Wir benützten übrigens in letzter Zeit eine derartige Apparatur mit waagrecht aufgeschliffenem, planparallelem Deckel (an Stelle der Schliffkappe).

⁷ 0,4 ccm HNO_3 (6,5%ig) + 15 ccm Aceton mit Wasser auf 20 ccm verdünnt.

⁸ Ztschr. analyt. Chem., **95**, 152 (1933).

Tabelle.

Nr.	Angewendet mg CuO ⁹	Auswaage mg Cu-Dibromoxin	Gefunden mg CuO
1.	0,327	2,768	0,330
2.	0,654	5,453	0,650
3.	0,654	5,463	0,651
4.	0,654	5,506	0,656
5.	1,308	10,971	1,308

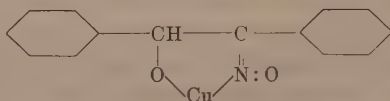
Aus Versuch 5 geht hervor, daß man, wenn unbedingt nötig, die oben angegebene Grenze von 0,6—0,7 mg CuO ohne besondere Gefahr noch überschreiten, demnach auch mit einem geringeren Reagensüberschuß gute Resultate erzielen kann.

Es wurde auch der Versuch gemacht, die Fällung und Bestimmung in einem zusammen mit einem Porzellantauchfilter gewogenen Porzellantiegel auszuführen. Der Versuch scheiterte an der leichten Verdunstbarkeit des Acetons, welcher Umstand trotz Aufsetzens einer gestielten Glaskugel¹⁰ die Bestimmung hauptsächlich dadurch unmöglich machte, daß die Flüssigkeit bis an die Außenwand des Tiegels kroch und dort verdunstete.

b) Mikrobestimmung des Kupfers mit
Benzoinoxim.

Die für die Analysen verwendete Cu(NO₃)₂-Lösung war dieselbe wie die sub a) benützte.

Der Niederschlag von Benzoinoxim-Kupfer hat nach F. FEIGL (l. c.) folgende Zusammensetzung:



d. i. Cu(C₁₄H₁₁O₂N) entsprechend einem Cu-Gehalt von 22,02%.

Die Vorschrift von R. STREBINGER zur Mikrofällung (l. c.) ist

⁹ Da diese Arbeit, wie erwähnt, im Hinblick auf die geplante Anwendung bei Mineral-Mikroanalysen ausgeführt wurde, sind die Werte dieser und der folgenden Tabellen auf Kupferoxyd berechnet.

¹⁰ Siehe F. HECHT und W. REICH-ROHRWIG (l. c.), S. 288.

die nachstehende: Die in der Fällungseprouvette befindliche Cu-Salzlösung wird mit einem geringen Überschuß von Ammoniak versetzt, bis eine klare blaue Lösung entsteht, dann auf dem Wasserbad erhitzt und aus einer kleinen Pipette tropfenweise 1—2 ccm der 1%igen alkoholischen Benzoinoximlösung zugesetzt. Nun wird die Eprouvete 20 Minuten in ein Becherglas mit heißem Wasser gestellt, während die noch etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit vollkommen klar wird. An der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt sich ein kleiner Niederschlagsanteil an, der zum Teil an den Wänden der Eprouvete emporsteigt. Dieser Anteil darf nun auf keinen Fall eintrocknen, da er sonst nicht mehr aus dem Fällungsgefäß quantitativ herausgebracht werden kann. Sollte nach 20 Minuten die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit nicht farblos geworden sein, so war zuviel Ammoniak zugegen, welcher geringe Mengen des Benzoinoximkupfers in Lösung hält. Der in ein Pregl'sches Halogenfilterröhrchen filtrierte grüne Niederschlag wird abwechselnd mit ammoniakhaltigem Wasser und Alkohol mehrmals gewaschen, endlich im Trockenblock getrocknet und gewogen.

Bei Überprüfung dieser Vorschrift gelangten wir teilweise zu anderen Beobachtungen: Bei geringem Ammoniaküberschuß zersetzt sich das Kupferamminsalz schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad. Von einem größeren Ammoniaküberschuß ist aber abzusehen, um die von STREBINGER erwähnte Löslichkeit des Benzoinoximkupfers in Ammoniak (Gelbfärbung!) zu vermeiden. Aus diesem Grunde zogen wir es vor, die Lösung mit einem kleinen Überschuß an Ammoniak zu versetzen, der eben zur Bildung des Amminsalzes ausreichte. Diese Lösung wurde dann nicht auf dem Wasserbad erhitzt, sondern das Reagens noch kalt zugefügt und nunmehr erst die Erhitzung auf dem Wasserbad vorgenommen. Da ferner die erstmalig bei 105—110° getrockneten Niederschläge zu hohe Resultate lieferten, war es notwendig, auch hier von der STREBINGER'schen Vorschrift abzugehen und das Auswaschen der FEIGL'schen Vorschrift für die Makromethode nachzubilden. Nach dieser wird der Niederschlag anfangs abwechselnd mit heißem, verdünntem Ammoniak und heißem Wasser gewaschen, worauf er bei 105—115° getrocknet wird. Nunmehr wird der schon getrocknete Niederschlag nochmals mit warmem Alkohol und zuletzt

wieder mit warmem Wasser gewaschen, um das überschüssige Benzoinoxim zu entfernen. Erst bei Übertragung dieser Makroarbeitsvorschrift auf die Mikroanalyse erzielten wir brauchbare Resultate.

Unsere endgültige Fällungsvorschrift lautet demnach, wie folgt: Der nach dem Eindampfen der $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in einem mit dem Filter zusammen gewogenen Porzellantiegel verbliebene Rückstand wird mit 3 Tropfen auf das 10fache verdünnter Salpetersäure und 2 ccm Wasser aufgenommen, dann in der Kälte mit 10%igem Ammoniak bis zur Blaufärbung und Klärung der Lösung versetzt. Sodann läßt man pro 0,5—0,6 mg CuO je 1 ccm einer 1%igen alkoholischen Benzoinoximlösung unter beständigem Schütteln aus einer Mikropipette zutropfen. Nun wird während 10 Minuten auf dem schwach siedenden Wasserbad erhitzt, wobei vollständige Klärung der überstehenden Flüssigkeit eintritt. Der dabei sich verflüchtigende Alkohol wird während dessen von Zeit zu Zeit annähernd ergänzt. Dann wird in heißem Zustand filtriert. Es wird 2mal mit je etwa 1 ccm verdünntem heißen Ammoniak (ungefähr 1% ig), 2mal mit heißem Wasser und 1mal mit heißem Alkohol gewaschen. Die Trocknung des Niederschlages erfolgt bei 105—110°, was etwa 1 Stunde beansprucht, jedoch bei Luftdurchsaugen bedeutend weniger lang dauert. Der also getrocknete Niederschlag wird mit 1—2 ccm heißem Alkohol (96% ig) überschichtet und mit dem Tauchfilter möglichst fein zerrieben, dann auf schwach siedendem Wasserbad während 5 Minuten erwärmt und noch warm filtriert, worauf noch einmal mit heißem Wasser nachgewaschen wird. Nach nochmaligem Trocknen bei 105—110° wird endgültig gewogen.

Als Bestimmung im Filterbecher eignet sich diese Methode deshalb kaum, weil man keine ausreichende Möglichkeit hat, nach dem ersten Trocknen, so wie im Tiegel, den Niederschlag mechanisch mit dem Tauchfilter zu zerreiben. Da der Niederschlag jedoch amorph ist und nach dem Trocknen aus einzelnen, relativ großen Partikeln besteht, so ist ein bloßes Umschwenken mit heißem Alkohol nicht ausreichend. Bei Anwendung von Filterbechern wurden die Resultate daher leicht zu hoch, während die in Porzellantiegeln ausgeführten Bestimmungen brauchbare Ergebnisse zeigten.

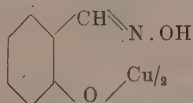
Tabelle.

Nr.	Angewendet mg CuO	Auswaage mg Cu-Benzoinoxim	Gefunden mg CuO
1.	0,654	2,332	0,643
2.	0,654	2,383	0,657
3.	0,654	2,413	0,665

c) Mikrobestimmung des Kupfers mit Salicylaldoxim.

Die für die Analysen verwendete $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung war dieselbe wie die sub a) und b) benützte.

Der Niederschlag hat nach F. EPHRAIM folgende Zusammensetzung:



d. i. $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{N})_2$ entsprechend einem Cu-Gehalt von 18,95%.

Die Fällungsvorschrift ist nach F. EPHRAIM: die zu fällende Lösung wird mit Natronlauge bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages versetzt und dieser dann durch Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure gelöst. Das Volumen der Lösung kann innerhalb der gewöhnlichen analytischen Grenzen beliebig sein. Die Salicylaldoximlösung wird dann bei Zimmertemperatur zugefügt. Der sofort entstehende Niederschlag ballt sich beim Umrühren leicht zusammen. Von Zeit zu Zeit läßt man absitzen und prüft, ob ein weiterer Tropfen Salicylaldoxim noch eine neuerliche Fällung hervorruft. Ein erheblicher Überschuß an Fällungsreagens beeinträchtigt zwar das Resultat nicht, ist aber insofern von Nachteil, als er verlängertes Auswaschen erforderlich macht; denn es sind unbedingt auch die letzten Spuren Salicylaldoxim zu entfernen, da sie, im Niederschlag zurückgehalten, eine beim Trocknen sichtbar werdende Zersetzung hervorrufen. Die Filtration wird durch einen Porzellansintertiegel A 1 vorgenommen. Ausgewaschen wird mit kaltem Wasser, bis keine Färbung mit FeCl_3 mehr zu beobachten ist. Dann wird noch zweimal gewaschen. Getrocknet wird während 1 Stunde bei 100—105° (höchstens 115°).

Wir erhielten unter Anwendung dieser Vorschrift zufriedenstellende Resultate. Kleine Abweichungen davon wurden nur in appa-

rativer Hinsicht vorgenommen. Wir arbeiteten sowohl mit Filterbechern als auch mit Porzellantieglern und -filtern. Unsere Arbeitsweise war demnach die folgende: man nimmt den Rückstand der eingedampften $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung mit 3 Tropfen (1 Tropfen = 0,025 ccm) 6,5% iger Salpetersäure auf und saugt in einen Filterbecher über. Das so erreichte Volumen kann bis zu 3 ccm betragen. Dann wird mit 1—2% iger Natronlauge in der Kälte solange versetzt, bis eine bleibende Trübung von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ entsteht. Hierauf wird mit Essigsäure (1:4) die Trübung gerade wieder zum Verschwinden gebracht. Jetzt wird zur kalten Lösung ein kleiner Überschuß des 1% igen Reagenses¹¹ zugesetzt und umgeschüttelt, sodaß der Niederschlag sich zusammenballt. Nach 5—10 Minuten langem Absitzenlassen wird filtriert. Man wäscht so oft mit kaltem Wasser, bis das Filtrat mit FeCl_3 keine Violettfärbung mehr ergibt (2—3mal), und trocknet bei 100—105°.

Die Ergebnisse der Arbeit von W. REIF (l. c.) werden durch unsere Versuche nicht beeinträchtigt.

Tabelle¹².

Nr.	Angewendet mg CuO	Auswaage mg Cu-Salicylaldoxim	Gefunden mg CuO
1.	0,654	2,720	0,645
2.	0,654	2,734	0,648
3.	0,654	2,702	0,642
4.	0,654	2,769	0,656
5.	0,654	2,787	0,660

Schlußwort.

In der von uns beschriebenen Ausführungsform haben sich alle drei Verfahren zur Mikrobestimmung des Kupfers als brauchbar erwiesen. Sofern es sich um sehr exakte Bestimmungen handelt, möchten wir der Methode der Fällung mit 5,7-Dibromoxin einigermaßen den Vorzug geben, zumal bei dieser Bestimmungsform der Umrechnungsfaktor für Kupfer am günstigsten ist.

¹¹ 1 g Salicylaldoxim + 5 ccm Alkohol, mit Wasser verdünnt ad 100 ccm (näheres siehe die Vorschrift von F. EPHRAIM [l. c.]).

¹² Die Bestimmungen 1 und 2 wurden im Filterbecher, die Bestimmungen 3, 4 und 5 im Porzellantiegel ausgeführt.

ÜBER DIE VERWENDUNG VON TÜPFELREAKTIONEN ZUM NACHWEIS VON SILBERSPUREN IN GALENITEN, DÜRERZEN¹ UND FLOTATIONS-KONZENTRATEN PŘÍBRAMS IM HÜTTENBETRIEBE.

Von

RUDOLF JIRKOVSKÝ.

(Lehrkanzel für anorganische, analytische Chemie und Probierkunde an der
Montanistischen Hochschule in Příbram.)

(Eingelangt am 20. Dezember 1934.)

Die Galenite Příbrams sind infolge isomorphischen Beigemisches von Silbersulfid, welches teilweise Bleisulfid ersetzt, spurenweise silberhaltig. Der Silbergehalt in den Galeniten schwankt von 0,1—0,3%. Daneben erscheinen auch untergeordnet Pyrargyrit, Proustit, Diaforit, Stefanit und andere Silbererze, die in Bleierze übergehen.

Das Silber ist in den Erzen Příbrams, in Form von Sulfid oder in Form einfacher oder zusammengesetzter Sulfidsalze häufig in so geringen Mengen beigemischt, daß man es durch Fällung als Halogensilber oder Silberchromat auch aus größerer Erzmengung nicht nachzuweisen vermag.

Ich habe mich für die qualitative und später auch um die quantitative Bestimmung dieser minimalen Silbermengen interessiert und es ist mir als aussichtsreich erschienen, die von F. FEIGL² mit so großem Erfolge bearbeiteten Tüpfelreaktionen zur Lösung des in Frage stehenden Problems heranzuziehen.

F. FEIGL³ hat darauf hingewiesen, daß das p-Dimethylamino-

¹ Dürerze sind erzhaltige, feinkörnige, dunkelgraue Quarze, die sich mikroskopisch als ein Gemenge von Quarz mit Boulangerit und Galenit erweisen, wogegen der Silbergehalt in Diaforit verborgen ist.

² Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl. 1935, Leipzig.

³ Ztschr. analyt. Chem. **74**, 380 (1928). Ferner F. FEIGL, P. KRUMHOLZ und E. RAJMANN, Mikrochemie **IX**, 164 (1931).

benzylidenrhodanin mit Silber und Quecksilber in mineral-saurer Lösung farbige unlösliche Verbindungen bildet, die zum Nachweis kleiner Mengen dieser Elemente gut dienen können.

Wegen des geringen Silbergehaltes in Galeniten und Dürerzen Příbrams habe ich bei meiner Arbeit das p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Reagens benützt, das zweifellos das empfindlichste aller bisher bekannten Silberreagenzien darstellt⁴.

Für die sichere Identifizierung von Silber in den Erzen Příbrams ist es notwendig, gewisse Vorsicht zu bewahren, da diese Erze manche Bestandteile enthalten, die den Silbernachweis zu beeinträchtigen vermögen. Vor allem ist die Anwesenheit von Kupfer zu beachten, das in der Cuproform in gleicher Weise wie Silber mit Dimethylaminobenzylidenrhodanin reagiert⁵. Cuprisalze bilden nur in völlig neutralen Lösungen schwach rote Färbung, daher ist es notwendig, nur in angesäuerter Lösung zu arbeiten und Cuprosalze in Cuprisalze überzuführen.

Weiters kann auch Quecksilber in Form des Tetraedrits anwesend sein. Um aber eine Beeinträchtigung durch Quecksilbersalze auszuschließen, glühen wir das Erz vor Anstellung der Probe aus und entfernen dadurch das Quecksilber.

In Betracht kommen weitere Metalle, welche mit Rhodanin reagieren, z. B. Gold, Platin und Palladium⁶; diese Metalle kommen in den Erzen Příbrams nicht vor und brauchen daher nicht berücksichtigt zu werden.

Unter Berücksichtigung einer etwaigen Beeinträchtigung der Rhodaninreaktion habe ich für die Bestimmung des Silbers in den Erzen Příbrams nachstehendes Verfahren angewendet:

Die Probe (festes Stückchen oder eine Messerspitze von fein verriebenem Pulver) von Galenit, Dürerze oder Flotationskonzentrat wird in einen kleinen Porzellantiegel, am besten in einen Mikrotiegel, gebracht und dieser auf eine Asbestplatte gestellt.

Hierauf wird unter allmählicher Vergrößerung der Flamme mit einem Brenner erwärmt und auf diese Art das Mineral geröstet,

⁴ Vgl. hierzu auch G. ETTISCH und J. TAMCHYNA, *Mikrochemie* X, 92 (1932).

⁵ E. FUNAKOSHI, *Zblt.* 1929, II, 19, 1330; vgl. auch J. M. KOLTHOFF, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 52, 2222 (1930).

⁶ Vgl. hierzu H. HOLZER, *Mikrochemie* VIII, 271 (1930), ferner F. FEIGL, P. KRUMHOLZ und E. RAJMAN, *loc. cit.*

wobei anwesendes Quecksilber entweicht. Nach der Abkühlung gibt man 2—3 Tropfen konz. Salpetersäure zu und dampft langsam bis zum Trocknen. Wenn sich aber nicht alles auflöst, geben wir weitere zwei Tropfen Säure zu und dampfen neuerdings ab, bis sich das Erz auflöst.

Um Cupro- in Cuprisalze überzuführen, gibt man gleichzeitig beim zweiten Säurezusatz einen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd zu. Nach dem Auflösen und Abdampfen laugt man mit zwei Tropfen Wasser und einem Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure aus. Es darf nicht zu viel Säure verwendet werden, weil sonst die Empfindlichkeit des Silbernachweises herabgesetzt wird.

Die eigentliche Silberreaktion kann man nun auf verschiedene Art und Weise durchführen.

Ein Tröpfchen, der nach der Abröstung gewonnenen Lösung tragen wir mittels einer Kapillare oder mittels eines Glasstöpfchens entweder auf ein Rhodaninreagenspapierchen auf, oder man befeuchtet ein reines Reagenspapier mit der Lösung und läßt hierauf einen Tropfen einer azetonischen Lösung von p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin auf dasselbe einwirken.

Wenn nur die geringste Silbermenge anwesend ist, bildet sich in beiden Fällen ein violetttrötlicher Fleck, der nach der enthaltenen Silbermenge entweder schwächer oder stärker gefärbt ist.

Am einfachsten ist es, das Reagens direkt im Tiegelchen beizufügen, weil dann das gesamte Silber, welches in Körnchen enthalten war, reagiert, und die rote Farbe sich von dem weißen Porzellantiegelboden gut abhebt. Wenn die Lösung zu stark angesäuert war, haben wir weiter die Möglichkeit, die Säure wieder abzdampfen und neuerdings auf Silber zu prüfen.

Auf diese Art weisen wir leicht die minimalste Silbermenge in der kleinsten Bleierzmenge nach.

Manchmal ist es erforderlich, eine ganze Reihe von Versuchen in verschiedenen Mustern serienweise durchzuführen. In diesem Falle ist selbstverständlich eine größere Zahl von Tiegeln nötig und die Gefahr einer Verwechslung gegeben. Für eine derartige Serienuntersuchung habe ich folgendes Verfahren ausgearbeitet: Auf einer Glasplatte ätzt man mit Flußsäure ein Reihensystem kleiner Vertiefungen ein (Abb. 1), welche wenigstens 3—4 Tröpf-

chen Lösung aus der Pipette fassen können. Die Anfertigung der Vertiefungen wird so durchgeführt, daß die Glasplatte mit Paraffin schwach überzogen wird, auf welchem mittels eines Stechzirkels kleine Kreise (ca. 6 mm) verzeichnet werden, deren Mittelpunkte etwa 2,5—3 cm voneinander entfernt sind. Diese Entfernung zwischen den einzelnen Vertiefungen ist notwendig, da die Platte auch zur halbquantitativen kapillarchemischen Bestimmungsmethode von Silber in Erzen benützt werden kann. Das unter den Kreisen befindliche Paraffin wird abgetragen und die blanken Glasstellen mit Fluorwasserstoffsäure so lange geätzt, bis

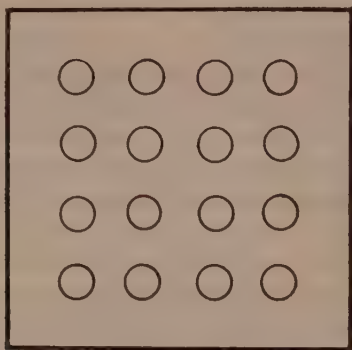


Abb. 1.

die Vertiefungen genug groß sind. Dann entfernen wir das übrige Paraffin und die Platte ist fertig. Die Vertiefungen werden mit Nummern bezeichnet oder es genügt, sich die Nummerreihenfolge, welche in der Probierkunst üblich ist, einfach zu merken, wobei sich empfiehlt, die linke Plattenecke gut zu bezeichnen. Nach der Glasplattengröße können 16, 25, 36 und mehr Vertiefungen gemacht werden, wenn die Platte viereckig ist.

Die Platte legen wir dann auf ein entsprechendes Stück Asbest und in die Vertiefungen bringen wir ein Stückchen des Erzes oder Pulverkonzentrates, welches auf Silber geprüft werden soll ein. Der Asbest wird jetzt mit einem Bunsenbrenner vorsichtig erwärmt und durch fortschreitende Vergrößerung der Flamme gut angeglüht. Nach dem völligen Auskühlen der Platte tropfen wir

in jede Vertiefung 3 Tropfen konz. Salpetersäure und erwärmen die Platte mit kleiner Flamme; nach dem Abdampfen zur Trockene setzen wir 2—3 Tropfen HNO_3 zu und wiederholen den Vorgang so lange, bis alles aufgelöst ist. Nach der Auflösung der Proben (es genügt gewöhnlich Säure nur zweimal zuzusetzen) geben wir neuerdings einen Tropfen HNO_3 mit zwei Tropfen H_2O_2 zu und dampfen zur vollständigen Oxydation neuerlich ab. Nun laugt man alles mit einem Tropfen Wasser und einem Tropfen verdünnter HNO_3 aus und gibt in jede Vertiefung einen Tropfen p-Dimethyaminobenzylidenrhodanin.

Die silberhaltigen Proben werden sogleich rot angefärbt. Um die Farbe besser sichtbar zu machen, legen wir die Glasplatte auf einen Bogen weißes Papier. Silberfreie Proben sind durch die Farbe des Reagens nur schwach gelb gefärbt.

Nach diesem Verfahren können wir binnen einer Stunde ca. 50 bis 100 qualitative Silberprüfungen ohne Schwierigkeiten durchführen.

Die Prüfungen können auch auf folgende Art durchgeführt werden: Gelatine wird mit p-Dimethyaminobenzylidenrhodaninlösung gesättigt und auf eine zweite gleichgroße Glasplatte aufgegossen. Aus den einzelnen Vertiefungen übertragen wir dann in derselben Reihenfolge die Probelösungstropfen auf die aufgetragene Gelatineschichte. Die silberhaltigen Proben bilden in der Gelatine konzentrische, in verschiedener Schattierung rot gefärbte Kreise.

Bzgl. Arbeiten über Zonenbildung in kolloiden Medien siehe bei B. LIESEGANG und E. KÜSTER⁷.

Zum gleichen Zwecke können wir auch das Kollodium benützen. Dasselbe gießt man auf eine Glasplatte auf und läßt es ca. 30 Minuten trocknen; nachher wird alles (auch mit Glas) zuerst zirka auf 1 Stunde in kaltes Wasser eingelegt und dann zirka 30 Minuten in p-Dimethylaminobenzylidenrhodaninlösung eingetaucht. Wenn wir dann die Tröpfchen der silberhaltigen Lösung auf die so vorbereitete Platte auftragen, werden diese von der Kollodiumschichte aufgesogen und bilden, je nach der Silbermenge, entweder größere oder kleinere, jedoch verschieden stark

⁷ B. LIESEGANG, Chemische Reaktion in Gallerten. Düsseldorf 1898. --, Über die Schichtungen bei Diffusionen, Leipzig 1907. E. KÜSTER, Über Zonenbildung in kolloiden Medien, Jena 1913, u. a.

gefärbte Rundflecke. Bei den Serienversuchen kann das Glas mit der Kollodiumschichte direkt auf das Glas mit den Vertiefungen, in denen die einzelnen Proben schon in der Lösung vorbereitet sind, aufgelegt werden. Proben, die Silber enthalten, reagieren dann mit dem Kollodium. Es ist nicht nötig, den ganzen Kollodiumüberzug mit dem Reagens zu tränken, es genügt, die Kollodiumschichte mit Rhodanin tropfenweise so zu befeuchten, daß die reagierenden Stellen dem Vertiefungssystem der geätzten Glasplatte entsprechen. Am schnellsten wird mit Rhodanin gesättigte Kollodiumschichte so vorbereitet, daß das Reagens direkt dem Kollodium beigegeben wird und dieses, gut durchgemischt, auf die Glasplatte aufgegossen wird.

Während meiner Versuche habe ich beobachtet, daß die Farbstärke in den einzelnen Vertiefungen eine sehr verschiedene ist, was natürlich nur von dem jeweiligen Silbergehalt herrühren kann. Es ist deshalb möglich, aus der Farbintensität bei der FEIGLschen Silberreaktion Schlüsse auf die Mengenverhältnisse des Silbers zu ziehen; darüber sind eingehendere Versuche im Gange.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. Ing. Dr. J. ŠPLÍČAL und Herrn Doz. Dr. F. FEIGL für die wohlwollende Förderung meiner Arbeit bestens zu danken.

DIE STUFENPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG KLEINER PYRROLMENGEN.

Von

FRITZ FROMM.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Wien (Vorstand:
Prof. Dr. v. FÜRTH).

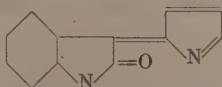
(Eingelangt am 16. Januar 1935.)

Von den Farbreaktionen des Pyrrols sind vor allem drei bekannt geworden: die Fichtenspanreaktion, die Kondensation mit Isatin in saurer Lösung und die Umsetzung mit p-Dimethylaminobenzaldehyd (die EHRLICH'sche Reaktion). Für eine quantitative Auswertung kommt die überdies unspezifische Fichtenspanreaktion¹ aus leicht ersichtlichen Gründen kaum in Frage.

Mit dem Kondensationsprodukt von Pyrrol und Isatin, dem Pyrrolblau², haben sich seit seiner Entdeckung durch VIKTOR MEYER³ verschiedene Forscher beschäftigt⁴, ohne es jedoch für eine Bestimmungsmethode zu verwenden. Es hat sich dabei ergeben, daß die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem in schwefelsaurer oder in essigsaurer Lösung gearbeitet wurde. Nur in letzterem Falle entsteht nach C. LIEBERMANN und G. HASE⁵ ein einheitliches Produkt. Für eine stufenphotometrische Bestimmung konnte darum nur die Reaktion mit Isatin in Eisessig in Betracht kommen. Verwendet wurde eine Lösung von 0,05% Isatin. Diese bildet mit

¹ C. NEUBERG zitiert nach Abderhaldens Biochem. Handlex. I₂, 1389 (1911).

² Seine Formel ist nach PRATESI



³ B. 16, 2974 (1883).

⁴ G. L. CIAMICIAN u. J. SILBER, *ibid.* 17, 142 (1884). V. MEYER u. O. STADLER, *ibid.* 17, 1036 (1884).

⁵ *Ibid.* 38, 2847 (1905).

verdünnten Pyrrollösungen nur in Gegenwart von Salzsäure Pyrrolblau. Die Konzentration der Salzsäure beeinflusst die Intensität der Färbung entscheidend. Ist im Reaktionsgemisch die Konzentration an Salzsäure 0,2%, so ist die Färbung bedeutend schwächer als bei einer Konzentration von 4,4% (1,2 n). In beiden Fällen folgt die Farbe bei geringen Pyrrolkonzentrationen dem BEER'schen Gesetz. Bei Anwesenheit von 0,2% Salzsäure läßt sich im Bereich von 0 bis 100 mg Pyrrol im Liter die Beziehung zwischen Pyrrolkonzentration c und dem Extinktionskoeffizienten ϵ durch die Gleichung $c \text{ mg/l} = 39 \cdot \epsilon$ ausdrücken. Bei einer 1,2 n Salzsäure flockt der Farbstoff bereits bei 40 mg/l Pyrrol aus. Bis dahin ist die Intensitätskurve wieder nahezu eine durch den Nullpunkt gehende Gerade, die durch die Gleichung $c \text{ mg/l} = 8,3 \cdot \epsilon$ wiedergegeben wird.

Die Reaktion des Pyrrols mit EHRlichS Aldehyd-Reagens ist von H. FISCHER und F. MEYER-BETZ⁶ und von E. SALKOWSKI⁷ als qualitative Probe angegeben worden. Mit 1,25% iger alkoholischer Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd erhält man in der Siedehitze eine Rotfärbung, deren Intensität wie beim Pyrrolblau von der Salzsäurekonzentration abhängig ist. In einer Lösung mit höchstens 0,2% Salzsäure gilt das BEER'sche Gesetz bis etwa 70 mg/l Pyrrol. Die Gleichung für die durch den Nullpunkt gehende Gerade lautet hier $c \text{ mg/l} = 49 \cdot \epsilon$.

In Lösungen, die an Salzsäure 1,2 n sind, ist die Farbintensität mehr als dreimal so groß. Das BEER'sche Gesetz gilt für den ganzen untersuchten Bereich von 0 bis rund 300 mg/l. Die Beziehung Pyrrolkonzentration: Extinktionskoeffizient ist: $c \text{ mg/l} = 15,6 \cdot \epsilon$. Diese Reaktion ist jedoch nicht so bequem zu handhaben wie die des Pyrrolblaus. Während des Erhitzens im Wasserbad sind Verluste durch das Verdampfen des Alkohols möglich, so daß häufiger Ansätze für die Bestimmung verloren gehen. Zur analytischen Erfassung des Pyrrols wurde deshalb ausschließlich die Isatinreaktion verwendet.

Die Abtrennung des Pyrrols aus Gemischen erfolgte durch Ausäthern der alkalischen Lösung. Pyrrol geht, wie wir uns wiederholt überzeugen konnten, unter diesen Bedingungen

⁶ Ztschr. physiol. Chem. **75**, 232 (1911).

⁷ Biochem. Ztschr. **103**, 185 (1920).

Ausschütteln der Ätherlösung mit Mineralsäuren verharzt das Pyrrol weitgehend auch dann, wenn die Säuren verdünnt sind. Zu befriedigenden Ergebnissen kommt man dagegen, wenn man die ätherische Pyrrolösung in 40—50° warmen Eisessig tropft und den Äther abdestillieren läßt. Die Temperatur des Eisessigs darf jedoch 50° keinesfalls übersteigen, da sonst erhebliche Verluste durch Verharzen unvermeidlich sind. Aliquote Teile der Eisessiglösung werden zur Isatinreaktion verwendet.

Die Bestimmung gestaltet sich im einzelnen folgendermaßen: Die Lösung, die 0,1—90 mg Pyrrol enthalten kann, wird mit Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion versetzt und dreimal mit je einem Viertel ihres Volumens an Äther ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden in einem Tropftrichter vereinigt, der auf einem 1 Liter-Kjeldahlkolben angebracht ist. Der Kjeldahlkolben ist an einen absteigenden Kühler angeschlossen und enthält 5—10 ccm Eisessig⁸. Er wird auf einem Wasserbad von 40—50° erwärmt. Man läßt die ätherische Pyrrolösung zutropfen und erwärmt auf höchstens 50° bis der gesamte Äther abdestilliert ist. Die zurückbleibende Eisessiglösung wird mit Wasser in einen 100 ccm-Meßkolben gespült und zur Marke aufgefüllt. Aliquote Teile (*b* ccm) dieser essigsäuren Lösung versetzt man alsbald (bei längerem Stehen ergibt sich auch in dieser essigsäuren Lösung die Gefahr einer Verharzung des Pyrrols) mit je 2 ccm 6 n-HCl, füllt mit Wasser auf 10 ccm auf, versetzt mit je 1 ccm einer Lösung von 0,05% Isatin in Eisessig, schüttelt um und erhitzt im siedenden Wasserbad. Nach 10 Minuten werden die Proben im kalten Wasser gekühlt und die Farbintensität im Stufenphotometer unter Vorschaltung des Filters 53 gemessen. Als Kompensationsflüssigkeit dient die Mischung von 8 ccm Wasser, 2 ccm 6 n Salzsäure und 1 ccm 0,05% Isatin enthaltenden Eisessigs. Die Pyrrolmenge *m* in mg ergibt sich aus der Formel:

$$m \text{ mg} = \frac{11 \times 8,3 \times e \times 100}{1000 b} = \frac{9,13 \cdot e}{b}$$

In verschiedenen Versuchen wurden nach diesem Verfahren 90 bis 94% der berechneten Mengen Pyrrol gefunden.

⁸ Ein 1 Liter-Kolben wird trotz der geringen Menge Eisessig verwendet, um eine vollständige Trennung des Pyrrols von Äther zu gewährleisten.

Wenn die essigsaure Pyrrolösung trübe ist, was bei biologischem Material gelegentlich vorkommt, so wird vor der Isatinreaktion noch eine Reinigung über das Quecksilberchlorid-Doppelsalz vorgenommen. Dazu werden aliquote Teile (t ccm) der essigsauren Lösung im Zentrifugenröhrchen mit je 2—5 ccm gesättigter Sublimatlösung versetzt, nach einer Viertelstunde zentrifugiert, die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Niederschlag mit 3 ccm Alkohol im Wasserbad erwärmt, wieder abgekühlt und zentrifugiert. Diese Behandlung wiederholt man einmal und löst danach den Niederschlag eventuell unter vorsichtigem Erwärmen im Wasserbad in möglichst wenig 5%iger Natriumcyanidlösung auf. Je nach der Menge des vorhandenen Pyrrols wird diese Lösung auf 10, 25 oder 100 ccm mit Wasser aufgefüllt und r ccm davon mit 2 ccm 6 n Salzsäure und Wasser auf 10 ccm gebracht und mit 1 ccm Isatin-Eisessig umgesetzt. Die Messung im Stufenphotometer erfolgt wie oben. Wenn die Lösung in Natriumcyanid auf z ccm aufgefüllt wurde, berechnet sich die Menge m des ursprünglich vorhandenen Pyrrols nach:

$$\frac{11.8,3.100.z.\epsilon}{1000.r.t} = \frac{9,13.z.\epsilon}{r.t}$$

Die Quecksilberdoppelsalzfällung führte bei reinen Pyrrollösungen zur Auffindung von 97—98% der Theorie. Es zeigte sich dabei, daß die Beständigkeit des Quecksilberdoppelsalzes etwas größer ist als die des gelösten Pyrrols. Die Zersetzung ist aber auch hier bereits nach 24 Stunden meßbar, so daß die Aufarbeitung auf jeden Fall innerhalb weniger Stunden erfolgen sollte.

Die Brauchbarkeit der Methode wurde an einigen biochemischen Beispielen geprüft. Pyrrol tritt vor allem bei der trockenen Destillation von Proteinen auf⁹, O. BERNHEIMER¹⁰ fand es unter den unkondensierbaren Röstprodukten des Kaffees und K. B. LEHMANN¹¹ erwähnt es als Bestandteil des Tabakrauches. In allen diesen Fällen wurde die Anwesenheit des Pyrrols jedoch nur qualitativ ermittelt. Eine quantitative Bestimmung erschien darum von doppeltem Interesse.

⁹ R. Maly, Monatshefte 6, 107 (1885); H. WEIDEL und G. L. CIAMICIAN, ibid. 1, 279 (1880); SCHÜTZENBERGER und BOURGEOIS, Bul. 1876, 289.

¹⁰ Monatshefte 1, 456 (1881).

¹¹ Arch. f. Hygiene 68, 319 (1909).

Beim Kaffee, von dem vorläufig nur eine Sorte geprüft wurde, ergab sich dabei, daß nicht das gesamte Pyrrol in die beim Rösten abdestillierenden Anteile übergeht. Auch in den gebrannten Bohnen verbleibt eine gewisse Menge davon, die — unter den gewählten Bedingungen — zu etwa 60% in den Kaffeeaufguß übergeht.

Im Zusatzversuch wurden 95% des vorhandenen Pyrrols wiedergefunden.

Bei der trockenen Destillation von 10 g lufttrockener Gelatine wurden rund 90 mg Pyrrol erhalten.

In erster Annäherung erscheint also die Methode zur Bestimmung kleiner Pyrrolmengen in biochemischem Material brauchbar.

Es wurde in diesem Zusammenhang auch die Haltbarkeit von Pyrrolösungen untersucht. Es ist bemerkenswert, daß auch in ganz verdünnter wässriger Lösung langsam eine Veränderung des Pyrrols eintritt; im Gegensatz zu der durch Säuren bewirkten Polymerisation führt diese Veränderung in reiner wässriger Lösung zunächst zu einer Intensivierung der Isatinreaktion. Über die Natur der in wässriger Lösung zunächst entstehenden Produkte ist noch nichts bekannt.

Es sei an dieser Stelle aber nochmals darauf hingewiesen, daß die große Veränderlichkeit des Pyrrols es unbedingt notwendig macht, die geschilderte Bestimmung ohne Unterbrechung an einem Tage vorzunehmen.

Pyridin, Pyrrolin und Pyrrolidin geben unter den geschilderten Bedingungen mit Isatin keinen Farbstoff. Nach W. GRASSMANN und K. v. ARNIM¹² bildet zwar Pyrrolidin mit Isatin eine grünlich-blaue Verbindung. Die Kondensation tritt aber nur in sehr konzentrierten Lösungen ein. Reaktionen des Pyridins, Pyrrolins oder des Pyrrolidins stören also die Bestimmung des Pyrrols nicht. Nach P. PRATESI¹³ geben alle am Stickstoff und wenigstens an einem α -Kohlenstoff unsubstituierten Pyrrole in konzentrierter Eisessiglösung mit Isatin blaue Farbstoffe; wie weit sie gegebenenfalls als Pyrrol mit bestimmt werden, wurde nicht untersucht.

Pyrrolidin gibt in diesen verdünnten Lösungen auch mit der

¹² A. 509, 288 (1934).

¹³ Atti R. Acad. naz. Lincei, Rend. (6) 17, 954; 18, 53 (1933).

alkoholischen Lösung von p-Dimethylamino-benzaldehyd keine Färbung, Pyrrolin nur eine äußerst schwache Rotfärbung, die in dem untersuchten Bereich bis 200 mg/l Pyrrolin dem BEER'schen Gesetz folgt und durch die Gleichung: $c \text{ mg/l} = 3,1 \cdot 10^3 \cdot \epsilon$ wiedergegeben wird. Zur Bestimmung kleiner Pyrrolinmengen erscheint sie wegen ihrer geringen Intensität ungeeignet.

Bei der Einwirkung von NaOCl auf Prolin und Oxyprolin entstehen nach K. LANGHELD¹⁴ Pyrrolin und Oxypyrrolin, deren Farbreaktionen mit EHRICH'S Aldehyd bezw. Isatin-Schwefelsäure K. LANG¹⁵ zur stufenphotometrischen Bestimmung des Prolins und Oxyprolins benutzen wollte. E. WALDSCHMIDT-LEITZ und S. AKABORI¹⁶ haben wahrscheinlich gemacht, daß der aus Oxyprolin entstehende Körper nicht Oxypyrrolin, wie LANG behauptet, sondern Pyrrol ist, und haben darauf hingewiesen, daß die von LANG vorgeschlagene Methode nur qualitativ brauchbar ist. Es kann bestätigt werden, daß das Verfahren keineswegs quantitativ ist.

Versuche.

Eichkurve Pyrrol: Isatin-Eisessig.

a) In schwach salzsaurer Lösung.

0,1893 g frisch destilliertes Pyrrol (Kahlbaum) in 1 Liter 0,5%iger Salzsäure gelöst. Die unten angegebenen Mengen dieser Lösung wurden mit destilliertem Wasser auf je 10 ccm aufgefüllt, mit je 1 ccm einer Lösung von 0,05% Isatin in Eisessig versetzt und im siedenden Wasserbad genau 10 Minuten erhitzt. Die durch sofortiges Einstellen in kaltes Wasser gekühlten Proben werden im Stufenphotometer unter Vorschaltung des Filters 53 gemessen. Als Kompensationsflüssigkeit dient die Mischung von 10 ccm 0,5%iger Salzsäure und 1 ccm 0,05%iger Isatin-Eisessiglösung.

ccm Pyrrollösung	1	1	2	2,5	3	4	4,5	5
mg/l Pyrrol	17,2	17,2	34,4	43,0	51,6	68,8	77,4	86,0
ϵ	0,458	0,425	0,913	1,047	1,284	1,743	1,995	2,223
a	37,5	40,5	37,7	41,1	40,2	39,4	38,8	38,7

Die gefundenen Extinktionskoeffizienten liegen alle auf oder nahe bei einer Geraden, die durch den Nullpunkt des Koordinatensystems ϵ -mg/l Pyrrol geht (s. Fig. Kurve --- ---). Diese Gerade ist

¹⁴ B. 42, 2360 (1909).

¹⁵ Ztschr. physiol. Chem. 219, 148 (1933).

¹⁶ Ztschr. physiol. Chem. 224, 187 (1934).

ccm Lösung	ϵ	mg	gefunden % der Einwaage
8	1,216	1,388	98,5
7	1,048	1,368	97,0

Wurden die Quecksilberchlorid-Niederschläge vor dem Lösen mehr als 24 Stunden stehen gelassen, so wurden nur 70% des Pyrrols wiedergefunden.

Pyrrol und Eisessig bei 100°.

Die Lösung von 1,12 mg frisch destilliertem Pyrrol in 75 ccm Äther wird zu 10 ccm Eisessig in einem Kolben mit absteigendem Kühler während 1½ Stunden zutropfen gelassen. Der Kolben befindet sich im siedenden Wasserbad. Der Eisessigrückstand wird auf 100 ccm mit Wasser aufgefüllt. 5 ccm davon haben bei der Isatinreaktion in Gegenwart von 2 ccm etwa 6 n Salzsäure $\epsilon = 0,356$; gef.: 0,650 mg Pyrrol = 58% der Theorie.

Pyrrol und Eisessig bei 40—50°.

10 ccm Eisessig und die Lösung von 17,9 mg Pyrrol werden wie im vorigen Versuch behandelt, die Wasserbadtemperatur beträgt jedoch nur 40—50°. Von den so erhaltenen 100 ccm essigsaurer Endlösung hat 1 ccm bei der Isatinreaktion in Gegenwart von 2 ccm etwa 6 n Salzsäure $\epsilon = 1,795$; gef.: 16,39 mg Pyrrol = 91,3% der Theorie.

Pyrrolgehalt des Kaffeeaufgusses.

10 g geriebener, gerösteter Kaffee (billigste Handelssorte) werden im Erlenmeyerkolben mit Rückflußkühler mit 100 ccm siedendem Wasser übergossen. Nach einer Viertelstunde wird der Kolben mit kaltem Wasser gekühlt, der abgekühlte Kaffeeaufguß in einen Scheidetrichter filtriert, mit verdünnter Natronlauge alkalisch gemacht und dreimal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten schwach gelblichen Ätherauszüge werden in der oben angegebenen Weise aufgearbeitet. 8 ccm von den 100 ccm der essigsauren Endlösung werden zur Isatinreaktion verwendet. $\epsilon = 0,201$; gef.: 0,23 mg Pyrrol in 100 ccm Kaffeeaufguß aus 10 g Kaffee.

Zusatzversuch.

Zu 100 ccm wie oben vorbereitetem Kaffeeaufguß mit 0,23 mg Pyrrolgehalt werden 0,66 mg Pyrrol zugesetzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben. Zur Isatinreaktion werden 8 ccm von den 100 ccm essigsaurer Endlösung verwendet. $\varepsilon = 0,742$; gef.: 0,85 mg Pyrrol = 96% der Theorie.

Pyrrolgehalt des Kaffeesatzes.

Von 50 g desselben Kaffees wurde ein Aufguß wie oben bereitete und filtriert. (Im Kaffeeaufguß wurde entsprechend 1,1 mg Pyrrol gefunden.) Der Kaffeesatz wurde mit Wasserdampf destilliert. Nacheinander wurden 500, 150 und 200 ccm Destillat aufgefangen. Die Aufarbeitung erfolgte nach der beschriebenen Methodik. Die essigsaurigen Endlösungen wurden jedoch jeweils nur auf 50 ccm aufgefüllt und 8 ccm davon zur Isatinreaktion verwendet. Gefunden:

Fraktion	ε	mg Pyrrol
I	1,202	0,686
II	0,116	0,066
III	0,018	0,001
		Summe 0,753

Zur Prüfung auf Vollständigkeit der Destillation wurde der Rückstand von der Wasserdampfdestillation mit Natronlauge versetzt und im Wasserdampfstrom erneut 500 ccm abdestilliert. Nach der üblichen Aufarbeitung fiel die Isatinreaktion negativ aus.

In 100 g geröstetem Kaffee billigster Handelssorte waren also 3,8 mg Pyrrol enthalten, von denen 2,3 mg in den Aufguß übergingen.

Pyrrol im Destillat von Gelatine.

10 g lufttrockene feingeschnittene Gelatine wurden in einer Glasretorte mit senkrecht absteigendem Kühler erhitzt, bis nichts mehr überging. Das schwarzbraune teerige Destillat wurde in einer Saugflasche aufgefangen, die mit dem Kühler fest verbunden war. An die Saugflasche war eine mit 25 ccm Eisessig beschickte Waschflasche angeschlossen.

Pyrrolin und Ehrlichs Aldehyd.

Die unten angegebenen Mengen frisch destillierten Pyrrolins (von FRÄNKEL u. LANDAU, Berlin) in wässriger Lösung wurden mit Wasser und je 2 ccm ungefähr n Salzsäure auf 10 ccm aufgefüllt, je 1 ccm frisch bereitete, alkoholische Lösung von 1,25% Ehrlichs Aldehyd zugefügt und 5 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt. Nach dem Abkühlen im kalten Wasser wurde im Stufenphotometer mit Filter 53 gemessen. Kompensationsflüssigkeit war das Gemisch von 10 ccm 0,25% iger Salzsäure und 1 ccm alkoholischer Lösung von Ehrlichs Aldehyd. Durch das Erhitzen war der Alkohol abdestilliert, das Endvolum der Lösungen wurde darum nur mit 10 ccm angenommen.

mg/l Pyrrolin	83,9	104,9	104,9	115,4	125,8	125,8	125,8
ε	0,029	0,036	0,038	0,033	0,034	0,041	0,046
a	2895	2914	2760	3500	3700	3068	2736
mg/l Pyrrolin	136,4	146,8	146,8	146,8	157,4	167,8	167,8
ε	0,054	0,047	0,052	0,055	0,034	0,053	0,062
a	2434	3123	2824	2668	4630	3165	2707

Im Mittel $a = 3080$ (s. Fig. Kurve ———).

Die geringe Intensität der Farbreaktion könnte die Annahme nahelegen, daß die Färbung lediglich auf eine Verunreinigung des Pyrrolins mit etwas Pyrrol zurückginge. Bei einem $\varepsilon = 0,062$, wie es für 168 mg/l Pyrrolin beobachtet wurde, müßten $0,062 \cdot 49$ mg/l Pyrrol vorhanden sein. Eine derartige Pyrrollösung würde aber bei der Isatinreaktion in 1,2 n HCl $\varepsilon = 0,366$ zeigen, während die entsprechenden Versuche mit Isatin nur eben erkennbare Spuren einer Verfärbung und einen Extinktionskoeffizienten von 0,015 zeigten.

Zum Schluß meiner Arbeit ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. v. FÜRTH für die Anregung zu dieser Untersuchung und für das Interesse, das er deren Durchführung jederzeit entgegenbrachte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

ÜBER EINE EINFACHE MODIFIKATION DER NESSLER-KOLORIMETRIE ZUR BESTIMMUNG VON GESAMT-N, REST-N, POLYPEPTID-N UND HARNSTOFF.

Von

E. HERZFELD.

Aus dem Mediz.-chemischen Institut der Universität Zürich.

(Eingelangt am 18. Januar 1935.)

Die von O. FOLIN¹ zur Bestimmung des Urin-Gesamt-N empfohlene kolorimetrische Methode wurde von zahlreichen Autoren zum Teil mit verschiedenen Modifikationen verwendet. Anlässlich der Anwendung der H. J. FUCHS'schen² Ca-Reaktion hatte Verf. Gelegenheit, eine von H. J. FUCHS und M. VON FALKENHAUSEN empfohlene kolorimetrische (nach FOLIN) Mikro-N-Bestimmungsmethode nachzuprüfen. Bei der Ausführung obiger Bestimmungsmethode ergaben sich vielerlei Schwierigkeiten, besonders die als Schutz-Kolloid empfohlene Gummi ghatti-Lösung erwies sich als wenig brauchbar. Auch waren die im Kolorimeter beobachteten Farbnuancen häufig so weitgehend verschieden, daß ein Vergleich nicht möglich erschien. Es wurde daher versucht, die Mikro-N-Bestimmung systematisch in allen Etappen so zu vereinfachen, daß diese nicht nur eine rasche Ausführbarkeit, sondern auch eine quantitative Ermittlung der Werte gewährleistet.

Als Resultat dieser Bemühungen möchte Verf. folgende Methodik vorschlagen:

1. Das Euteiweißen im Blutserum oder in andern eiweißhaltigen Körperflüssigkeiten.

Am zweckmäßigsten erwies sich die vom Verf. empfohlene, schon seit Jahren im Institut gebrauchte Euteiweißung durch Alkohol. Durch die Anwendung von 90%igem Alkohol kann in der Körper-

¹ Journ. of biol. chem. 38 (1919) u. die folgenden Bände.

² Ztschr. exp. Med. 81, 169 (1932); Biochem. Ztschr. 245, 304 (1932).

flüssigkeit nicht nur Eiweiß quantitativ ausgefällt, sondern auch die andern N-haltigen Körper quantitativ extrahiert werden. Auch verhindert der Alkohol jede weitere Aufspaltung, wie sie bei Anwendung von säurehaltigen Eiweißfällungsmitteln nicht zu vermeiden sind. 1 ccm Serum oder Punktat etc. wird tropfenweise mit 20 ccm 90%igem Alkohol, welchem vorher 5 Tropfen einer 1%igen Essigsäure beigemengt wurden, unter Umschütteln versetzt, im kochenden Wasserbade (unter häufigem Umschütteln) mindestens eine Minute gekocht, in einen 100 ccm Erlenmeyerkolben heiß filtriert und dreimal mit je 5 ccm siedendem Alkohol nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate können direkt im geeigneten Erlenmeyerkolben (Zusatz von 2 Glasperlen) im kochenden Wasserbade vom Alkohol befreit werden. Ein solches Abdampfen erfordert ca. 15 Minuten.

2. Veraschung.

Der im Erlenmeyerkolben verbliebene Abdampfrückstand wird unter Zugabe von 0,5 ccm konz. Schwefelsäure am Asbestdrahtnetz über kleiner Flamme in der Weise erhitzt, daß beim häufigen Drehen des geeigneten Kolbens das Reaktionsgemisch sich stets in der untersten Ecke des Kolbens ansammelt, welche von der Flamme berührt wird. Schon zu Beginn des Erhitzens läßt man aus einem kleinen Tropftrichter einen Tropfen 30%iges Wasserstoffsuperoxyd langsam an der Glaswand abfließen. Beim Drehen des Kolbens tritt in der braun gewordenen Flüssigkeit sofort Aufhellung ein. Sobald weitere Bräunung eintritt, wird tropfenweise weiteres Wasserstoffsuperoxyd zugesetzt, bis die Flüssigkeit durchsichtig und farblos bleibt. Durch Umschwenken des Kölbchens benetzen die Glasperlen auch die übrigen Anteile vom Kolbeninhalt mit dem Reaktionsgemisch, wodurch eine weitere Verkohlung entstehen kann. Es gelingt mit Perhydrol die Veraschung in insgesamt 8—12 Minuten vollständig durchzuführen.

3. Ausführung der kolorimetrischen N-Bestimmung mit Hilfe der Nesslerisation.

Erforderliche Reagenzien:

a) NESSLER's Reagens wird am einfachsten nach der Methode von O. FOLIN wie folgt hergestellt: 7,5 g Kaliumjodid werden mit 5,5 g Jod in einem Kolben mit 5 ccm Wasser bis zur völligen Auf-

lösung des Jods vermischt und hierauf unter Zugabe von 7—7,5 g metallischem Quecksilber geschüttelt. Nach etwa 15 Minuten Mischen, wobei die sich erwärmende Lösung unter dem Wasserstrahl wiederholt gekühlt werden muß, verschwindet die braune Jodfarbe völlig, und die Flüssigkeit nimmt eine gelb-grüne Farbe an. Man gießt nun die Flüssigkeit durch einen Trichter mit Glaswolle in einen 100 ccm Meßkolben, wäscht mit kleinen Portionen dest. Wassers bis ein farbloses Filtrat abfließt und füllt mit Wasser bis 100 ccm auf. Etwa in der Flüssigkeit suspendiertes graues Quecksilber kann durch Zentrifugieren entfernt werden. Zur Herstellung von Reagens werden 75 ccm mit 350 ccm 10%iger (titrierter) Natronlauge und 75 ccm Wasser vermischt. Das Reagens soll eventuell durch Zentrifugieren geklärt und in brauner Flasche aufbewahrt werden (begrenzt haltbar).

b) 33%ige Natronlauge,

c) 1%ige Gelatinelösung. 1 g Gelatine wird in ca. 20 ccm Wasser zur Aufquellung ca. 15 Minuten stehen gelassen, sodann am Drahtnetz über kleiner Flamme nach Zugabe von weiteren 20 ccm Wasser unter fortwährendem Umrühren bis zur völligen Auflösung erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit destilliertem Wasser bis 100 ccm ergänzt und schließlich durch Watte filtriert. Die Lösung ist im Eisschrank aufbewahrt 1—2 Tage haltbar.

d) Eine 4,7%ige Ammoniumsulfatlösung $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, aus welcher 1 ccm in einen 100 ccm Meßkolben mit Wasser aufgefüllt wird. 5 ccm dieser Lösung, entsprechend 0,5 mg N werden jeweils zur Herstellung der Vergleichslösung angesetzt.

Ausführung der Bestimmung: Zu dem bei der Veraschung im Erlenmeyerkolben verbleibenden Schwefelsäure-Rückstand (0,5 ccm) fügt man noch 19,5 ccm Wasser und führt die Nesslerisation wie folgt aus:

Man pipettiert zuerst 2 ccm Natronlauge ein, vermischt, fügt dann 5 ccm Gelatine hinzu und vermischt ebenfalls. Zur Herstellung der Vergleichslösung werden in einen 100 ccm Erlenmeyerkolben 14,5 ccm Wasser mit 0,5 ccm konz. Schwefelsäure vermischt, sodann mit 2 ccm Natronlauge versetzt, wieder vermischt, 5 ccm Ammoniumsulfat = 0,5 mg N hinzugefügt, 5 ccm Gelatine wie

gender Versuch zeigt die Verteilung der N-haltigen Abbauprodukte vor und nach der einstündigen peptischen Verdauung: 10 ccm frisches Eiereiweiß werden in einen 100 ccm Meßkolben gebracht und unter fortwährendem Vermischen mit einer 0,18%igen Salzsäure, in welcher 1% Pepsin frisch aufgelöst wurde, bis zur Marke aufgefüllt. Die Mischung wird rasch durch einen kleinen Wattebausch filtriert und in den Brutschrank gestellt. Nach 15 Minuten, sowie nach einer Stunde wurden Proben aus dem Kölbchen entnommen, und zwar für die Rest-N-Bestimmung nach Alkohol-fällung 0,5 ccm und 1 ccm. Zunächst werden solche Proben mit alizarinsulfosaurem Natrium als Indikator mit 0,1/n-NaOH bis zum Neutralpunkt titriert. Dann werden andere Proben ohne Indikator mit der ermittelten Alkalimenge neutralisiert. Man fügt zu diesen Proben tropfenweise unter Umschütteln 20 ccm 90%igen Alkohol, kocht ca. 2 Minuten im Wasserbad, filtriert heiß in einen 100 ccm Erlenmeyer-Kolben, wäscht den Filtrerrückstand zweimal mit je 5 ccm siedendem Alkohol nach und dampft, eventuell destilliert den Alkohol unter Zugabe von 2 Glasperlen im Wasserbade ab. Der Abdampfrückstand im Kölbchen wird wie oben weiter verarbeitet (verascht, neßlerisiert und kolorimetriert).

Zur Feststellung, wieviel Albumosen- und peptonartige Abbauprodukte nach der einstündigen Bebrütung entstanden sind, werden je 5-ccm-Proben des Verdauungsgemisches (ebenfalls neutralisiert) mit 5 ccm 25%iger wässriger Sulfosalicylsäure und 5 ccm Wasser versetzt, unter Umrühren am Drahtnetz bis zum Sieden erhitzt und filtriert. Dabei bleiben nur die nichtverdauten Eiweißkörper ungelöst, während die Eiweißabbauprodukte in das Filtrat übergehen. Das erste Filtrat wird dann nochmals aufgeköcht, wieder durch das Filter gegossen, und dies so oft wiederholt (2—3mal), bis die heißen Filtrate klar geworden sind. Nach dem Abkühlen scheiden sich die Albumosen ab. Der Filtrerrückstand wird dann noch dreimal mit je 2,5 ccm kochendem dest. Wasser nachgespült. Die vereinigten Filtrate werden in einen 25-ccm-Meßkolben gespült und bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser vermischten Lösung werden dann 2,5 und 5 ccm-Proben, wie oben beschrieben, verascht, neßlerisiert und kolorimetriert. Der so ermittelte N-Gehalt entspricht den der Albumosen, Peptonen,

niederen Peptiden und Aminosäuren, sowie der andern N-haltigen Körper. Zieht man von diesem Wert den mit Hilfe der Alkoholfällung erhaltenen N-Wert, bei welchem sowohl die Albumosen der Peptone gefällt worden sind, ab, so erhält man den, den Albumosen und Peptonen entsprechenden Polypeptid-N.

So konnten z. B. erhalten werden:

mit der Alkoholfällungsmethode	mit Sulfosalicylsäure	Polypeptid-N
nach 15 Min. 66 mg%	119 mg%	43 mg%
nach 60 Min. 82 mg%	153 mg%	71 mg%

In einer Zusammenstellung von E. ZUNZ⁷ sind über Polypeptid-N im Blut (Péptidémie) folgende Angaben zu finden:

Seit 1921 benützten E. WOLFF⁸ einerseits und HAHN⁹ für die Bestimmung der Polipeptid-N-Produkte die erwähnte Methode von Doppel-N, dessen Prinzip das folgende ist: Der N-Gehalt eines Trichloressigsäure- oder Metaphosphorsäurefiltrats ist höher als Phosphormolybdän- oder Phosphorwolframsäurefiltrate. Das erste Filtrat ließ die Produkte durch, die das zweite fällt, die Differenz entspricht Polypeptiden. WOLFF gibt an, daß Menschenblut 5,7 mg% Polypeptid-N enthält. P. CRISTOL und A. PUECH¹⁰ finden 0,3—2 mg% Polypeptid-N im Serum. Außerdem haben sich mit dieser Frage A. HILLER und D. D. VAN SLYKE¹¹ und P. VALDIGNE¹² befaßt.

Bei den mit Hilfe oben beschriebener eigener Methode bisher ausgeführten Polypeptid-N-Bestimmungen wurden Werte gefunden, deren Größenordnung aus nachfolgenden Beispielen ersichtlich ist:

⁷ Travaux de l'Institut de Thérapeutique publiés par EDGARD ZUNZ, Tome XXVI.

⁸ Ann. de Méd. 10, 185 (1921); 15, 387 (1924).

⁹ Berl. Klin. Wschr. 58, 802 (1921); Biochem. Ztschr. 121, 262 (1921).

¹⁰ Bull. d. Sc. méd. et biol. Montpellier 6, 48 (1926).

¹¹ Journ. of biol. Chem. 53, 253 (1922).

¹² Clin. Med. et Laborat. de Chim. Univ. Toulouse; Bull. Soc. Chim. biol. Paris 16, 498 (1934).

werden können, wurden zahlreiche Harnstoffbestimmungen sowohl im Serum allein, wie auch im Serum nach verschiedenen Harnstoffzusätzen in Mengen von 10—50 mg% ausgeführt. Folgende Beispiele zeigen, welche Ergebnisse erzielt werden konnten:

Serum allein	Serum + Harnstoff	Harnstoff
38,5 mg%	48,4 mg% (10 mg%)	9,9 mg%
23,0 mg%	42,8 mg% (20 mg%)	19,8 mg%
36,0 mg%	65,0 mg% (30 mg%)	29,0 mg%
10,3 mg%	59,9 mg% (50 mg%)	49,6 mg%

NACHWEIS ORGANISCHER VERBINDUNGEN MIT HILFE VON TÜPFELREAKTIONEN IX.

Von

F. FEIGL, R. ZAPPERT und S. VÁSQUEZ.

(Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium, Wien.)

(Eingelangt am 21. Januar 1935.)

I. Nachweis von Essigsäure durch Bildung von Indigo.

Im Verlaufe der systematischen Aufsuchung von Anionen ist die sichere Erkennung von Essigsäure mitunter ziemlich schwierig. Die oft empfohlene, nur bei Abwesenheit von Sulfiden anwendbare Reaktion mit Eisen(III)chlorid durch Bildung von komplexem Eisen(III)acetat ist nicht nur wenig empfindlich, sondern setzt auch das Vorliegen neutraler Lösungen voraus, da das komplexe Eisen(III)acetat bei Anwesenheit von freier Mineralsäure nicht entsteht und in alkalischer Lösung basisches Eisen(III)acetat abgeschieden wird. Ebenso wenig genau ist die Freisetzung von Essigsäure durch Verreiben von fester Probe mit Natriumbisulfat, denn bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sulfid, Thiosulfat oder Sulfid wird bei Durchführung dieser Reaktion durch das Entstehen von Schwefeldioxyd, bzw. Schwefelwasserstoff der Essigsäuregeruch völlig verdeckt. Eine Abscheidung von basischem Eisenacetat und Trocknen desselben vor dem Verreiben mit Bisulfat ist umständlich und führt nach unseren Erfahrungen bei kleinen Mengen Essigsäure nicht zum Ziele. Auch die sog. Esterprobe (Bildung von Äthylacetat durch Erhitzen der Probe mit Alkohol und konz. Schwefelsäure) ist bei Gegenwart der früher genannten Schwefelverbindungen unbrauchbar, überdies wird von weniger Geübten durch den bei der Reaktion verdampfenden Alkohol der Estergeruch häufig übersehen. Bei dem recht empfindlichen, von

D. KRÜGER und E. TSCHIRSCH¹ empfohlenen Nachweis der Essigsäure durch Bildung einer blauen Adsorptionsverbindung von Jod an basischem Lanthanacetat ist gleichfalls mit einer Beeinträchtigung durch andere Ionen zu rechnen und es müssen daher bestimmte, nicht immer leicht realisierbare Versuchsbedingungen eingehalten werden. Bei anorganischen Analysen hat sich bisher wohl am besten die sog. Kakodylprobe (Erhitzen der festen Probe mit Arsenik) bewährt, die auf der Bildung des übelriechenden Kakodyls, bzw. Kakodyloxyds beruht. Für die Erkennung von Essigsäure neben anderen organischen Säuren ist aber dieser Nachweis unbrauchbar, weil nicht nur Essigsäure, sondern auch zahlreiche andere organische Verbindungen beim Erhitzen mit Arsen-trioxyd Kakodyl bilden.

Für die Ausarbeitung eines neuen, auch in Form einer Tropfenreaktion ausführbaren Essigsäurenachweises sind wir von der bekannten Tatsache ausgegangen, daß bei der trockenen Destillation von Calciumacetat gemäß



Aceton entsteht.

Von L. ROSENTHALER² ist bereits empfohlen worden, Calciumacetat zu erhitzen und das dabei entstehende Destillat mit Hilfe bekannter Acetonreaktionen zu prüfen, wonach dann aus einem positiven Ausfall des Acetonnachweises auf das Vorliegen von Essigsäure geschlossen werden kann. Wir haben u. a. die bekannte Bildung von Indigo aus Aceton und o-Nitrobenzaldehyd (BAEYERsche Indigosynthese) im Hinblick auf eine Verwendung zum Nachweis von Essigsäure überprüft und gefunden, daß wässrige Acetonlösungen (z. B. auch das Destillat nach der Erhitzung des Calciumacetats) sich mit alkalischen Lösungen von o-Nitrobenzaldehyd nur unvollständig umsetzen, so daß bei geringen Acetommengen eine Indigobildung ausbleibt; das gleiche gilt auch, wenn man etwa aus Lösungen durch Erhitzen freigemachten Acetondampf auf ein mit alkalischer Lösung von o-Nitrobenzaldehyd imprägniertes Papier einwirken läßt. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man das beim Erhitzen von Calciumacetat entstehende

¹ B. 63, 826 (1930); vgl. auch Mikrochemie 8, 218 (1930).

² Nachweis organischer Verbindungen. 2. Aufl. Stuttgart 1923, S. 285.

Aceton unmittelbar auf mit o-Nitrobenzaldehyd imprägniertes Papier einwirken läßt. Man kann dann, auch von geringen Mengen Calciumacetat ausgehend, einen einwandfreien Nachweis von Aceton durch Bildung von Indigo herbeiführen. Der Umstand, daß nach der Kalkdestillation schon bei geringen Acetat- und demnach Acetonmengen eine starke Indigobildung eintritt, ist offenbar darauf zurückzuführen, daß die unter Bildung von Aceton verlaufende Zersetzung erst bei einer höheren Temperatur eintritt und demnach die Einwirkung des Acetons auf o-Nitrobenzaldehyd auch bei höherer Temperatur vor sich geht, als es bei einer Destillation von Aceton aus wässriger Lösung möglich ist.

Propionsäure und andere Fettsäuren sind durch Indigobildung nicht nachweisbar, da bei der trockenen Destillation von deren Kalksalzen kein Aceton, sondern höhere Ketone (ohne $\text{CH}_3\text{-CO-}$ Gruppen) entstehen. Bei Anwesenheit anderer Fettsäuren neben Essigsäure ist die Empfindlichkeit des Acetonnachweises allerdings geringer, was offenbar davon herrührt, daß dann bei der Kalksalzdestillation neben Aceton auch noch gemischte Ketone entstehen können, die mit o-Nitrobenzaldehyd weniger gut reagieren.

Der nachstehend beschriebene Essigsäurenachweis ist mit einfachen Behelfen ausführbar und seine Anwendung hat sich auch im Unterrichtslaboratorium bewährt.

Ausführung: Ein Tropfen der sauren Probelösung wird mit Calciumcarbonat zur Trockene verdampft und der Trockenrückstand in das umseitig abgebildete Glühröhrchen (Abb. 1) gebracht; die Überführung in Calciumacetat kann auch in dem dickwandigen Glühröhrchen selbst vorgenommen werden, wobei gelinde Erwärmung unter Luftverdünnung (Anschalten des Glühröhrchens an eine Wasserstrahlpumpe) zweckmäßig ist. Beim Vorliegen fester Substanzen kann direkt eine Mischung der zu prüfenden Probe mit einem Gemenge von Calciumoxyd und Calciumcarbonat in das Glühröhrchen eingebracht werden. Das offene Ende des Glühröhrchens wird mit einem Filterscheibchen bedeckt, das mit einer frisch bereiteten alkalischen Lösung von o-Nitrobenzaldehyd befeuchtet ist, und die Glaskappe aufgesetzt. Die Fixierung des durch die alkalische Aldehydlösung gelb gefärbten Filterscheibchens auf dem Glühröhrchen läßt sich auch durch einen dünnen Glasfaden bewerkstelligen, dessen zu einem Knopf verdicktes Ende

auf dem Papier aufliegt, während das freie Ende in das Glühröhrchen hineinragt. Das mit dem Reagenspapier verschlossene Glühröhrchen wird in eine durchlochte Asbestplatte eingehängt und nun allmählich erhitzt; je nach der Menge des freigemachten Acetons wird das gelbe Papierscheibchen unter intermediärer Braunfärbung blau, bzw. blaugrün gefärbt. Bei kleinen Mengen Acetat empfiehlt es sich, nach der Destillation die Glaskappe samt dem darin befindlichen Filterscheibchen abzuheben und das Papier mit einem Tropfen verdünnter Salzsäure anzutüpfeln. Durch die Säure wird das gelbe Papier entfärbt und die blaue Farbe des Indigos tritt auf dem weißen Papier deutlich hervor.

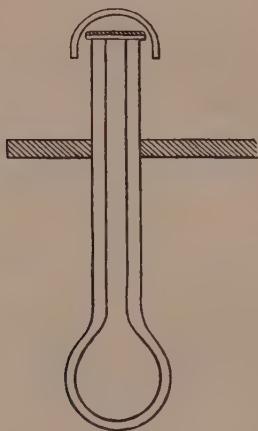


Abb. 1.

Erfassungsgrenze: 60 γ Essigsäure.

Reagenzien: 1. Calciumcarbonat (fest).

2. Calciumoxyd (fest).

3. Gesättigte Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in 2 n-Natronlauge.

4. Verdünnte Salzsäure.

Es ist wahrscheinlich, daß sich der vorstehend beschriebene Nachweis von Essigsäure auch dazu verwenden lassen, um festzustellen, ob in organischen Verbindungen ein Acetylierungs-

produkt vorliegt, bzw. ob eine erwünschte oder unerwünschte Acetylierung eingetreten ist. In solchen Fällen (wir haben bisher lediglich die Acetylsalicylsäure überprüft) ist vor dem Essigsäurenachweis eine Verseifung erforderlich, die mit Kalkmilch oder fixem Alkali durchführbar ist.

II. Nachweis von Methylketonen durch Überführung in Indigofarbstoffe.

Der unter I. beschriebene Nachweis von Essigsäure durch Indigobildung beruht auf der Anwesenheit der zur Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd befähigten $\text{CH}_3\text{-CO-}$ Gruppe in dem bei der Kalksalzdestillation entstehenden Aceton. Es erscheint daher naheliegend, auch andere Methylketone durch ihre Fähigkeit zur Indigobildung nachzuweisen. Dies gelingt auch bei Einhaltung der nachstehenden Bedingungen:

Ausführung: Ein Tropfen, der möglichst nicht alkoholischen Probelösung wird in einer Mikroeprouvette mit einem Tropfen alkalischer o-Nitrobenzaldehydlösung im Wasserbade gelinde erwärmt und nach dem Erkalten mit Chloroform ausgeschüttelt. Eine Blaufärbung der Chloroformschicht zeigt ein Methylketon an. Beim Arbeiten in alkoholischer Lösung erhält man manchmal eine Rot- statt Blaufärbung der Chloroformschicht.

Reagenzien: 1. Gesättigte Lösung von o-Nitrobenzaldehyd in 2 n-Natronlauge.

2. Chloroform.

Mit Hilfe der vorstehend beschriebenen Reaktion konnte nachgewiesen werden:

- 100 γ Aceton
 - 150 γ Methyläthylketon
 - 150 γ Methylheptenon
 - 50 γ Acetophenon
 - 200 γ Acetylaceton
 - 40 γ Diacetyl
 - 300 γ Acetessigester
 - 100 γ Acetaldehyd.
-

EIN NEUER TÜPFELNACHWEIS FÜR FERRIZYANID.

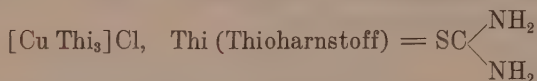
Von

ERNST STORFER.

(Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.)

(Eingelangt am 7. Februar 1935.)

Das von B. RATHKE¹ hergestellte Trithioharnstoffcuprochlorid



ist nicht nur als eines der wenigen stabilen Komplexsalze des einwertigen Kupfers interessant, sondern zeigt auch eine Reihe bemerkenswerter Eigenschaften, die sonst nur bei Kolloiden auftreten. So bemerkt man bei dieser gut kristallisierenden Verbindung in wässriger Lösung z. B. einen abnormalen Leitfähigkeitsanstieg bei zunehmender Verdünnung, sowie Alterungserscheinungen, die durch Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen erkenntlich werden². Gelegentlich einer Untersuchung über die Fällbarkeit von Lösungen des Trithioharnstoffcuprochlorides durch Elektrolyte und Überprüfung der Wertigkeitsregel wurden Beobachtungen gemacht, die auch analytisch verwertbar sind.

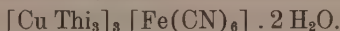
Sieht man von der Einwirkung fixer Alkalien ab, die Kupfersulfürbildung bewirken, so erzeugen andere Elektrolyte farblose Niederschläge. Lediglich das rote Blutlaugensalz bildet eine Ausnahme; auf Zusatz einer Lösung von Kaliumferrizyanid entsteht

¹ B. 17, 300 (1884). Vgl. auch A. ROSENHEIM und W. LOEWENSTAMM, Ztschr. anorg. Chem. 34, 63 (1903), ferner V. KOHLSCHÜTTER, B. 36, 1152 (1903).

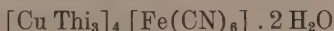
² Vgl. hierzu Dissertation E. STORFER, Wien 1932, sowie Monatsh. Chem. 65, 21 (1934).

ein (rot)violetter Niederschlag³. Bei kleinen Mengen Ferrizyanid ist die Färbung zart taubengrau und deutlich erkennbar. Makroskopisch zeigt die Niederschlagsbildung beim Zusammengießen einer Trithioharnstoffcuprochlorid- und einer Ferrizyan-Ionen enthaltenden Lösung folgendes Bild: Aus konzentrierten Lösungen beider Komponenten fällt ein dunkelrotvioletter Niederschlag. Liegt eine der Komponenten oder beide in größerer Verdünnung vor, dann entsteht ein zart taubengrauer Niederschlag. Unter dem Mikroskop zeigen beide Fällungen deutlich amorphe Struktur, besonders der helle Niederschlag hat ein schaumähnliches Aussehen. Die gebildete Verbindung ist unlöslich in Wasser, Alkohol, verdünnter Salzsäure und organischen Lösungsmitteln.

Nach den Analysenwerten der isolierten Substanz handelt es sich um die Bildung der Verbindung:



Die entsprechende Ferrozyanverbindung des Kupferkomplexsalzes dürfte die Zusammensetzung



besitzen.

Die Flockungsversuche zur Ermittlung der Schwellenwerte und der Zonenbreite (Überprüfung der Wertigkeitsregel, „Chlorersetzbarkeit“), sowie die Analyse obiger Verbindungen werden an einem anderen Orte zusammenfassend veröffentlicht⁴.

Man kann die Bildung der farbigen Niederschläge aus Trithioharnstoffcuprochlorid- und Ferrizyanidlösungen zum Nachweis von Ferrizyan-Ionen verwenden. Besonders günstig ist die Erkennung kleiner Substanzmengen bei der Ausführung des Nachweises in Form einer Tüpfelreaktion auf Papier, wobei auch eine eventuelle Reduktion des Ferrizyanids durch die Cellulose des Reagenzpapieres keineswegs stört⁵. Bringt man auf ein mit Trithioharnstoffcuprochlorid imprägniertes Papier einen Tropfen, der auf

³ Farbige Bodenkörper entstehen z. B. auch bei der Fällung durch Nitroprussidnatrium, Hexanitritkobaltisaures Kalium und Kaliumchromrhodanid; auf das Vorliegen dieser Verbindungen ist aber bei normalen Analysen kaum zu achten.

⁴ Siehe Fußnote 2.

⁵ Vgl. F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. II. Aufl. Leipzig 1935; S. 297.

Ferrizyanid zu prüfenden Lösung, so erhält man je nach der Ferrizyanidmenge einen rotvioletten bis taubengrauen Fleck, der sich auf der weißen Unterlage durch eine scharfe Abgrenzung deutlich abhebt. Es zeigt sich daher in diesem Falle ganz besonders gut der Vorteil der Durchführung von Tropfenreaktionen auf Papier⁶.

Der Nachweis des Ferrizyanids neben Ferrozyanid ist bekanntlich ziemlich schwierig und es war bisher lediglich durch die Benzidinreaktion auf Ferrizyanid nach Fixierung des Ferrozyanids als Bleisalz ein eindeutiger Nachweis möglich⁷. Die nachstehend beschriebene Reaktion gestattet noch eine Erkennung kleinerer Ferrizyanidmengen als der Nachweis mit Benzidin.

Ausführung:

Entsprechend dimensionierte Streifen Filtrierpapier (empfehlenswert ist Filtrierpapier Schleicher und Schüll Nr. 604 oder 598 g) werden mit einer bei 70° C gesättigten Trithioharnstoffcuprochloridlösung imprägniert und zweckmäßig im Vakuum getrocknet. Es empfiehlt sich, die Lösung jeweils frisch herzustellen, weil die Kupferverbindung in wässriger Lösung zersetzlich und gegen organische, Säure- und Basendämpfe sehr empfindlich ist, da diese ausflockend wirken.

Auf das getrocknete Papier wird ein Tropfen der neutralen Probelösung aufgebracht. Sofern zur Prüfung ein Sodauszug vorliegt, ist dieser vorher genau zu neutralisieren. Nach dem Antüpfeln zeigt sich je nach der Konzentration der zu untersuchenden Lösung an Ferrizyanid ein rot- bis grauvioletter, scharf umrandeter Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,6 γ Ferrizyan-Ion.

Grenzkonzentration: 1 : 67.000.

Ist in der zu untersuchenden Lösung auch $K_4Fe(CN)_6$ vorhanden, so bemerkt man eine Rotfärbung des Tüpfelfleckes. Man kann sogar durch Zusatz einer Spatelspitze festen Kaliumferrozyanids die Empfindlichkeit der Reaktion noch weiter steigern.

Erfassungsgrenze: 0,4 γ Ferrizyan-Ion.

Grenzkonzentration: 1 : 100.000.

⁶ Vgl. F. FEIGL, l. c.

⁷ Vgl. F. FEIGL, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. S. 300.

Auf diese Weise ist Kaliumferrizyanid noch neben der 100.000fachen Menge (etwa ein Viertel der Sättigungskonzentration bei Zimmertemperatur) des Ferrizyanids nachweisbar. Höhere Konzentrationen von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ stören deshalb, weil dessen gelbe Farbe auf dem Tüpfelpapier die Reaktion überdeckt.

Frisch bereitete Mischungen von CNS' -Ion und $\text{Fe}(\text{CN})_6'''$ -Ion ergeben ebenfalls eine Rotfärbung des Reagenspapiers. Doch läßt sich dieser Fleck hier im Gegensatz zu dem in Anwesenheit von $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ erhaltenen durch einen Tropfen verdünnter Schwefelsäurelösung entfärben und es erscheint mit der angegebenen Empfindlichkeit der graublaue Fleck herrührend vom Ferrizyan-Ion; nach einiger Zeit tritt dann die Rotfärbung wieder auf.

Herstellung des Reagens.

Die Herstellung des Trithioharnstoffcuprochlorides erfolgt am besten nach B. Rathke⁸⁾ durch portionsweise Zugabe von 3 Mol Kupferchlorür zu einer auf 70° C erwärmten, wässrigen Lösung von 1 Mol Thioharnstoff. Man rührt bis zur fast vollständigen Lösung, filtriert vom ausgeschiedenen Schwefel ab und läßt über Nacht kristallisieren. Die Substanz scheidet sich oft in zentimeterlangen farblosen Kristallen von starkem Lichtbrechungsvermögen aus, die sich aus warmem (nicht heißem!) Wasser umkristallisieren lassen. F. P. = 172° C.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Dozent Dr. F. FEIGL für seine gütige Unterstützung und sein reges Interesse an der vorliegenden Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

⁸ l. c.

MIKROCHEMISCHE BESTIMMUNG VON GOLD UND SILBER IN LEGIERUNGEN.

Von

JULIUS DONAU.

(Aus dem Biochemischen Institut der Technischen Hochschule Graz,
Vorstand Prof. Dr. F. FUHRMANN.)

(Eingelangt am 9. Februar 1935.)

In einer früheren Mitteilung¹ habe ich ein mikrochemisches Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe es gelingt, Gold in Legierungen mit Silber und Kupfer genau zu bestimmen. Die Methode besteht darin, daß die zu untersuchende Legierung in einem engen Quarzprobieröhrchen im Wasserstoffstrom mit einer entsprechenden Menge Silber zunächst zusammengeschmolzen (quartiert) und hierauf die erkaltete Schmelze im gleichen Röhrchen wiederholt mit starker Salpetersäure behandelt wird. Das schließlich zurückgebliebene reine Gold gelangt nach dem Auswaschen, Trocknen und schwachen Glühen zur Wägung.

Die Untersuchung war zunächst nur auf Legierungen von der oben angegebenen Zusammensetzung beschränkt. Doch ließen einige vorläufige Versuche bereits vermuten, daß auch anders zusammengesetzte Goldlegierungen einer ähnlichen Behandlung zugänglich seien. Dabei haben sich gegenüber dem ursprünglichen Verfahren mehrere wesentliche Verbesserungen und Vereinfachungen ergeben, die im folgenden mitgeteilt werden sollen.

Die Quartierung.

Das Quartieren mit Feinsilber hat sowohl wegen der hiezu notwendigen höheren Temperatur als auch wegen des nicht zu vermeidenden sogenannten „Spratzens“ (Ausscheidung des aufgenommenen Sauerstoffs beim Erstarren) verschiedene Fehlerquellen im Gefolge, die einen mehr oder minder hohen Goldverlust bedingen. Es ist aber auch bekannt, daß die letzten Silberanteile selbst

¹ Mikrochemie XIII, 165 (1933).

nach langwierigem und wiederholtem Behandeln mit Salpetersäure nicht völlig entfernt werden können. Allerdings können die erwähnten Goldverluste dadurch auch kompensiert werden.

Um dieser Unvollkommenheit der Silberquartierung zu begegnen, wurde nach einem geeigneten Metall Umschau gehalten, das die angeführten Nachteile des Silbers nicht hat. Versuche mit Kupfer an Stelle des Silbers brachten keinen wesentlichen Vorteil, da hiebei eine noch höhere Temperatur zur Schmelzung erforderlich war und das Kupfer ebenfalls schwer vollständig herausgelöst werden konnte.

Quartierungsversuche mit Kadmium sind bekannt², doch befriedigten sie insofern nicht, als bei Anwendung von chemisch reinem Kadmium als Quartierungsmetall das Gold häufig als feines Pulver, das beim Waschen zur Bildung kolloider Lösungen neigt, zurückblieb.

Versuche mit reinem Zink lieferten gleichfalls keine brauchbaren Resultate. Hingegen gelang es nach zahlreichen Versuchen in einer Kadmium-Zinklegierung mit einem Gehalt von ca. 87% Cd ein geeignetes Quartierungsmittel zu finden. Die damit erzielten Schmelzen ergaben nach der Behandlung mit Salpetersäure das Gold fast ausnahmslos als ein zusammenhängendes, leicht auswaschbares Schwämmchen. Die Quartierung wird mit der 4—6fachen Menge des mutmaßlichen Goldgehaltes vorgenommen. Es ist also nicht notwendig, den letzteren so genau schätzen zu müssen, als dies bei der Silberquartierung erforderlich ist. Da die bei der Zink-Kadmiumquartierung notwendige Temperatur weitaus niedriger ist als bei der üblichen Silberquartierung, entfällt bei der ersteren die Verwendung der immerhin kostspieligen Quarzröhrchen; es genügen hier solche aus Glas, am besten geeignet ist Jenaer Glas. Auch das bei der Silberquartierung benötigte Gebläse fällt weg, da das Flämmchen eines Spar- oder Mikrobrenners zur Erzielung einer vollkommen gleichartigen Schmelze hinreicht. Ein weiterer Vorteil der neuen Quartierung liegt auch darin, daß eine eventuelle Silberbestimmung in der Legierung sich einfacher gestaltet.

Der verwendete Wasserstoff soll möglichst sauerstoffarm sein und wird vor dem Eintritt ins Röhrchen noch mittels eines

² W. LAATSCH, Die Edelmetalle, Verlag J. Springer, Berlin 1925, S. 15.

geeigneten Trockenmittels, z. B. konz. Schwefelsäure getrocknet. Zur ev. Entfernung des Sauerstoffs kann man das Gas über eine glühende Kupferspirale oder über auf etwa 400° erhitzten Palladiumasbest leiten.

Den Schmelzprozeß statt im Wasserstoff im Vakuum durchzuführen, gelang weniger gut. Offenbar war das mit der Wasserstrahlpumpe erreichbare Vakuum zu gering. Da die Verwendung von Wasserstoff im allgemeinen bequem und einfach ist und auch durch Flußmittel der Schmelzprozeß keineswegs vereinfacht und verbessert wird, sei von der Wiedergabe einschlägiger Versuche abgesehen und lediglich vor der Verwendung der Borsäure gewarnt. Sie liefert in der Schmelze reichliche, klar durchsichtige Blättchen, die sie feinst verteilt durchsetzen, anscheinend aus Bor bestehend und erst durch eine weitere Schmelze mit Alkali entfernt werden können.

Weiterbehandlung der Schmelze.

Die erhaltene Schmelze, zumeist ein silberglänzendes, abgeplattetes Kügelchen, wird unter Belassung im gleichen Röhrchen tropfenweise mit starker Salpetersäure versetzt und in einem niedrigen Aluminiumblock mit eingestecktem Thermometer auf etwas über 100° erhitzt. Bei dem früher beschriebenen Verfahren geschah die Erwärmung in einem Glyzerinbad, was jedoch allerlei Nachteile in sich barg. Im übrigen weicht die weitere Behandlung von der bereits beschriebenen nicht wesentlich ab.

Experimentelles.

1. Waage.

Die Wahl der zu benützenden Waage hängt ganz von den zu wägenden Substanzmengen ab. Liegt das Gewicht der Probe, bzw. des nach der Säurebehandlung zurückgebliebenen Goldes bei etwa 20 mg oder darüber, so genügt eine gewöhnliche Analysenwaage, die noch Hunderstel mg zu schätzen gestattet. Auch die gebräuchliche sogenannte „Probierwaage“, die gleichfalls Hundertstel mg noch angibt, ist in diesem Fall ausreichend. Bei geringeren Mengen ist man auf die Verwendung einer Mikrowaage angewiesen. Als solche kommt unter andern die bekannte KUHLMANN'sche Waage

in Betracht. Der Verf. verwendete bei seinen Versuchen die eigene seinerzeit beschriebene Mikrowaage³. Diese hat gegenüber der ersteren den Vorteil, daß sie infolge ihrer besonders leichten Bauart fast temperaturunempfindlich ist und durch eine sehr einfache Dämpfungsvorrichtung außerordentlich rasch zu wägen gestattet. Die geringe Belastungsmöglichkeit dieser Waage kommt, da nur leichte Taraschälchen verwendet werden, hier nicht in Betracht⁴.

2. Schmelzröhrchen.

Diese können nach dem neuen Quartierungsverfahren, wie schon bemerkt, aus Glas sein. Die Länge der einseitig geschlossenen Gefäße beträgt ca. 4 cm, die Breite etwa 8 mm. Die Wandstärke kann ungefähr $\frac{1}{2}$ mm sein. Man kann sich die Röhrchen aus Jena-Glas leicht selbst herstellen oder auch vom Glasbläser anfertigen lassen. Für Durchführung von Serienbestimmungen, empfiehlt sich die Bereithaltung einer entsprechenden Anzahl von Schmelzröhrchen. Diese können wiederholt verwendet werden, müssen aber vor jedem Gebrauch gut gereinigt werden. Zur Reinigung dient am besten das Chrom-Schwefelsäuregemisch und zur Entfernung etwa zurückgebliebener Goldspuren auch noch Königswasser. In Fällen, wo sich nicht mehr entfernbare Trübungen im Glas zeigen, verwirft man die Röhrchen lieber, was bei ihrem geringen Wert bedeutungslos ist.

3. Brenner.

Zur Erhitzung dienen Bunsenbrenner, darunter solche mit Sparflamme oder einer der im Handel befindlichen sog. Mikrobrenner. Besonders brauchbare Brenner dieser Art, welche auch noch eine Regulierung der Mikroflamme gestatten, liefert die schon früher genannte Firma Veit, Wien.

4. KIPP'scher Wasserstoffapparat oder eine Wasserstoffbombe.

Über die Trocknung und Sauerstoffbefreiung des Wasserstoffs wurde schon oben berichtet.

³ Mikrochemie XIII, 155 (1933).

⁴ Die Waage ist durch die Firma VEIT & CO., Wien, zu beziehen.

5. Aluminiumblöcke.

Es werden im ganzen drei Blöcke benötigt. Zwei dieser Blöcke haben eine Höhe von je 4 cm und einen Durchmesser von $4\frac{1}{2}$ cm. Im Block befinden sich im Kreis angeordnet z. B. sechs Bohrungen, deren Weite und Tiefe so bemessen sind, daß die Röhrchen knapp hineinpassen und oben ca. $\frac{1}{2}$ cm herausragen. Einer dieser Blöcke dient als „Trockenblock“ und wird auf einem passenden Stativ auf etwa 150° erwärmt. Der zweite gleich große Block dient als „Kühlblock“ zum Abkühlen der nach erfolgtem Trocknen schwachgeglühten Röhrchen. Der dritte Aluminiumblock, zu dem ein geeignetes Stativ gehört, gleicht ganz den beiden andern, hat aber eine Höhe von bloß $1\frac{1}{2}$ cm. Dieser Block dient zur Aufnahme der Röhrchen während der Behandlung mit Salpetersäure. Zur Feststellung der Temperatur befinden sich in den mit Stativ versehenen Blöcken seitlich dünne Bohrungen zur Einführung eines kleinen Thermometers. Dieses hat eine Teilung von fünf zu fünf Graden und soll Temperaturen bis etwa 300° anzeigen können⁵.

6. Wasserstrahlpumpe.

Um durch die bei der Behandlung der Probe mit Säure entweichenden nitrosen Dämpfe nicht belästigt zu werden, werden diese durch die Pumpe einfach abgesaugt. Zu diesem Behufe stellt man über die Mündung der Röhrchen einen Glastrichter, der mittels eines Glasrohres oder Schlauches mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. Diese Art der Unschädlichmachung von Dämpfen wirkt gründlicher als ein Abzug, da dabei auch die schweren Gase durch den Luftstrom mitgerissen werden und hat weiter den Vorteil, daß die Behandlung gleich am Arbeitstisch vorgenommen werden kann.

7. Ein passendes Stativ zum Einspannen der Röhrchen beim Quartieren.

Zur Anwendung gelangte ein kleines, mit Kugelgelenk ausgestattetes und auch in der Höhe verstellbares Stativ.

⁵ Die gesamte hier beschriebene Apparatur ist von der Firma P. HAACK, Wien, beziehbar.

8. Pipetten.

Zur Entnahme der erforderlichen Mengen Salpetersäure dient eine kleine Pipette mit einer angeblasenen Kugel zum Schutz gegen Verätzungen. Außerdem wird noch ein spitzwinkelig gebogenes Rohr, gegen das Ende kapillar ausgezogen, zum bequemen Aus-saugen der Flüssigkeit aus den Röhrchen benötigt. Auch dieses Rohr ist mit einer Schutzkugel versehen.

9. Reagenzien.

An Reagenzien werden lediglich reine, insbesondere chlor-freie Salpetersäure und das Quartierungsmetall gebraucht. Das letztere stellt eine Legierung von ca. 87% Kadmium und 13% Zink vor und ist leicht selbst herzustellen. Im Handel ist sie unter dem Namen „Goldlot“ erhältlich⁶.

Zur Aufbewahrung der Säure verwendet man vorteilhaft ein Glasgefäß, das durch eine Kappe mit Außenschliff geschlossen werden kann. Dadurch wird die Möglichkeit einer Verunreinigung mit Glasstaub und festen Bestandteilen aus der Luft sehr vermindert. Auch ist es ratsam, die Säure vor Licht zu schützen.

10. Eine Schieberpinzette.

Zum bequemen Anfassen der Röhrchen zwecks Transports oder während des Ausglühens vor der Wägung des Goldes dient eine ca. 20 cm lange sog. Schieberpinzette mit klauenförmig eingebogenen Enden.

Ausführung der Goldbestimmung.

Die zu untersuchende Goldlegierung wird je nach den Proben-mengen auf einer der vorhin erwähnten Waagen genau ein-gewogen. Die Form der einzuwägenden Probe ist, da sie ohne-hin noch mit dem Quartierungsmetall zusammengeschmolzen werden muß, ohne Belang. Beim Wägen mittels der Mikrowaage des Verf. verwendet man kleine, durch Einpressen von porenfreier Platinfolie in einen Gummistopfen hergestellte Schälchen, in wel-chen dann auch das nach der Behandlung mit Säure zurückgeblie-bene Gold gewogen wird.

⁶ Die Scheideanstalt Ing. M. LÜFTNER, Graz, hat ein solches in entgegen-kommender Weise zur Verfügung gestellt.

Zu der im Schmelzröhrchen befindlichen Legierung wird nun die nötige Menge des Quartierungsmetalls hinzugefügt. Als solches kommt die eingangs erwähnte Legierung von Kadmium mit Zink in Betracht. Während man bei der Silberquartierung sich durch Strichproben ziemlich gut über den Goldgehalt orientieren muß, ist dies bei der neuen Quartierungsart nicht notwendig. Es genügt in den meisten Fällen, wenn man zur Goldlegierung die 5—8fache Menge des ungefähren Goldgehaltes an Kadmium-Zink hinzufügt.

Das beschickte Röhrchen wird sodann in einem entsprechenden Stativ eingespannt und der Wasserstoff aus der Bombe oder dem Kipp'schen Apparat mittels eines Röhrchens, das fast bis zum Boden des Gefäßes reicht, eingeleitet. Das Einleitungsröhrchen kann, wie bereits erwähnt, aus gewöhnlichem Glas bestehen. Die Dimensionen sind so bemessen, daß es gerade bequem noch ins Schmelzröhrchen hineinpaßt. Durch ganz dünne Röhrchen würde der Wasserstoff zu lange brauchen um die Luft zu verdrängen. Der Gasstrom soll nicht zu rasch sein, es genügen 3—4 Bläschen in der Sekunde. Nach etwa einer Minute wird das Einleitungsröhrchen etwas in die Höhe gezogen oder das Schmelzröhrchen ein wenig herabgeschoben und mit dem Erhitzen begonnen. Dies geschieht mit der kleinen Flamme eines Mikro- oder Sparbrenners. Die Metalle schmelzen alsbald zusammen. Um eine gleichmäßige Mischung der einzelnen Bestandteile zu erzielen, ist es vorteilhaft, das Röhrchen während des Schmelzprozesses durch Beklopfen etwas zu erschüttern. Nach erfolgter Schmelzung stellt man das Röhrchen in eine der Bohrungen des vorhin schon beschriebenen niederen Aluminiumblocks. In der Regel wird man mehrere Proben auf diese Art vorbereiten und in den zur Verfügung stehenden Bohrungen unterbringen. Die erhaltenen Schmelzen sehen meist rein metallisch aus. Nur wenn erhebliche Mengen Sauerstoff Zutritt hatten, erhält man mehr graue Massen, was aber bei einem genügenden Überschuß an Quartierungsmetall der weiteren Verarbeitung nicht im Wege steht.

Die nun folgende Behandlung mit Salpetersäure wird in den Röhrchen selbst vorgenommen. Daß die anzuwendende Säure rein und namentlich chlorfrei sein muß, versteht sich von selbst.

Die einzelnen im Block eingestellten Röhrchen werden der Reihe nach zunächst mit je 1—2 Tropfen Salpetersäure beschickt. Es

empfiehlt sich, die reine konz. Laboratoriumssäure im Verhältnis von ca. 1 zu 1 Teil Wasser zu verdünnen. Zur Entnahme der Flüssigkeit dient die oben erwähnte kleine Pipette mit dem Mundschutz. Zur Vermeidung der lösenden Wirkung der sich bildenden salpetrigen Säure auf das Gold, empfiehlt es sich, die Salpetersäure heiß zu verwenden. Durch einen geringen Zusatz von Methylalkohol (ca. $\frac{1}{2}$ Volumprozent) soll die lösende Wirkung der Salpetersäure auf Gold herabgesetzt werden.

Die weitere Beschickung der Röhrchen mit Säure soll unter einem Abzug oder unter dem mit der Wasserstrahlpumpe verbundenen Trichter erfolgen. Es werden mittels der Pipette in jedes der Röhrchen noch je ca. $\frac{1}{2}$ ccm der gleichen Säure hinzugefügt.

Der Aluminiumblock wird jetzt in ein passendes Stativ eingesetzt und mittels einer kleinen Flamme vorsichtig erhitzt. Zur Temperaturkontrolle dient ein kleines seitlich eingestecktes Thermometer. Die Temperatur soll zur Vermeidung von Verlusten durch Übersäumen nicht über 110° hinaus gehen. Über die Röhrchen kommt der Trichter zu stehen, durch welchen mittels der Saugpumpe die sich entwickelnden Gase entführt werden. Nach 15—20 Minuten ist die erste Behandlung beendet. Die über dem Rückstand befindliche Flüssigkeit wird mit der Pipette vorsichtig abgezogen, worauf in die Röhrchen je $\frac{1}{2}$ ccm konz. Salpetersäure gebracht werden. Man nimmt deshalb konzentrierte Säure, weil ja in den Röhrchen noch ein Rest von der früheren verdünnten Säure verblieben ist, durch welchen die nötige Verdünnung sich ergibt. Die Behandlung mit der zweiten Säure geschieht gleichfalls in der Wärme und dauert etwa 10 Minuten*.

Durch die Einwirkung der Säure werden die mit Gold legierten hier in Betracht kommenden Metalle praktisch vollkommen herausgelöst, während das Gold je nach der Menge der andern Metalle, als Schwämmchen oder noch in kompaktem Zustand zurückbleibt.

Die in den Schmelzröhrchen befindliche Flüssigkeit wird in der schon l. c. beschriebenen Art herauspipettiert und wiederholt (4—5mal) durch reines heißes Wasser ersetzt und auf diese Art das am Boden befindliche Gold gründlich gewaschen. Hat sich das Gold ausnahmsweise pulverig ausgeschieden, was bei sehr

* Bei ganz genauen Bestimmungen folgt noch eine dritte Behandlung mit ca. $\frac{1}{4}$ ccm konz. Säure.

goldarmen Legierungen wohl zu erwarten ist, so muß beim Herauspipettieren sorgsam darauf geachtet werden, daß nicht etwa kleine Goldteilchen mitgesaugt werden. Dies läßt sich leicht vermeiden, wenn man das betreffende Röhrchen nicht vertikal, sondern schräg hält und die Pipette an den obern Rand des Bodens ansetzt. Während des Saugens ist das Augenmerk unentwegt auf den Röhrchenrückstand zu richten; sollte trotzdem ein oder das andere Goldteilchen in die Pipette gelangen, was unschwer zu bemerken ist, so spült man es wieder zum übrigen Gold zurück. Vorsichtshalber kann man die Pipette jedesmal in ein kleines Becherrchen entleeren, das auf eine weiße Unterlage gestellt wird, wo etwa mitgesaugte Goldteilchen sogleich bemerkt und nach dem Zurücksaugen mit der Pipette wieder ins Röhrchen gebracht werden.

Nach beendetem Auswaschen des Goldes werden zwecks leichteren Trocknens der Gefäße noch zurückgebliebene Flüssigkeitsreste mittels einer Kapillare behutsam abgezogen und die Röhrchen mit dem Golde sodann getrocknet. Hierzu stellt man sie in den auf ca. 150° angeheizten Aluminiumblock, wodurch das Trocknen auffallend rasch von statten geht. Will man sich überzeugen, ob alle Feuchtigkeit bereits verschwunden, braucht man über die Röhrchen nur ein kaltes Uhrglas mit der konkaven Seite nach unten zu stülpen. Die geringsten noch entweichenden Dämpfe kondensieren an der kalten Glasfläche und lassen sich unschwer bemerken. Wenn das Gold gut gewaschen wurde, so findet beim Trocknen kein Ankleben desselben an den Gefäßwänden statt.

Nach erfolgter Trocknung wird das Gold ganz schwach geglüht, indem man die Röhrchen der Reihe nach mittels der bereits angeführten Pinzette mit den eingebogenen Enden aus dem Block hebt und kurze Zeit schräg in die Flamme hält, so daß nur der unterste Teil mit dem Gold zum schwachen Glühen kommt. Durch das Glühen des Goldes wird auch dessen Zusammensintern bewirkt. Ganz fein zerteiltes Gold läßt sich am besten dadurch zum Zusammenballen bringen, daß man es mit einer kleinen Menge (2—3 mg) Ammoniumchlorid abraucht. Aus zahlreichen Versuchen ergab sich, daß hierbei keinerlei Fehlerquellen entstehen, vorausgesetzt, daß sowohl das Gold als auch der Salmiak rein sind.

Die schwach geglühten Röhrchen steckt man zur raschen Abkühlung in den bereits erwähnten „Kühlblock“. Endlich wird das

Gold aus den abgekühlten Röhren in ein vorher austariertes Wägeschälchen umgeleert und gewogen. Die Wägung gleich im Rohr auszuführen, ist bei den kleinen in Betracht kommenden Mengen nicht ratsam, da die Röhren nicht so leicht gewichtskonstant zu erhalten sind, als dies bei den leichten Platinfolien-schälchen der Fall ist. Bei größeren Mengen des Wägeguts kann man die Gefäße ohneweiters zuerst samt dem Gold und nach Entfernung des letzteren in leerem Zustand wägen.

Die in der angeschlossenen Tabelle zusammengestellten Beleganalysen sind aus einer großen Anzahl von Versuchsergebnissen wahllos herausgegriffen. In Fällen, wo Inhomogenität des Materials vermutet wird, ist es nötig, mehrere Proben aus verschiedenen Bezirken zu entnehmen und dann aus den einzelnen Analysen das Mittel zu nehmen. Oder aber man begnügt sich nicht mehr mit einer so geringen Probemenge, sondern wägt einfach die zehn- oder mehrfache Menge, als es bei Mikroanalysen üblich ist, ein (vgl. Tabelle X). Aus vielen Versuchen hat sich, wie zu erwarten war, mit Sicherheit ergeben, daß die eben beschriebene Mikromethode ebensogut auch mit größeren Mengen ausführbar ist und die hiebei erhaltenen Resultate wegen Verringerung der Fehlerquellen noch um Einiges genauer ausfallen. Näheres darüber wird in einer anderen Fachzeitschrift mitgeteilt werden.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß zu den Versuchen Gold-Silber-Kupferlegierungen und dann auch Weißgold herangezogen wurden. Aber auch Palladium-Gold-Legierungen gelangten zur Untersuchung, desgleichen Legierungen, die außer den genannten Metallen auch noch wechselnde Mengen Zinn enthielten. Darüber wird in einer gesonderten Mitteilung berichtet werden. Hier sei nur kurz bemerkt, daß sich bei den Palladiumlegierungen keine besonderen Schwierigkeiten zeigten, wohl aber bei den zinnhaltigen Proben. Das Zinn, das bei dem üblichen Verfahren des „Treibprozesses“ leicht zu entfernen ist, bleibt bei dem direkten Lösungsprozeß als Metazinnsäure mit dem Gold zurück und macht dessen Wägung unmöglich. Dieser Übelstand läßt sich jedoch leicht beseitigen, wenn man die Flüchtigkeit der Metazinnsäure beim Erhitzen mit Ammoniumchlorid in Betracht zieht. Über die Behandlung platinhaltiger Legierung und eine Methode zur gewichtsanalytischen Silberbestimmung neben Gold sind ebenfalls Versuche im Gange.

Herrn Hofrat AUGUST HACKL, Vorstand des Grazer Punzierungsamtes, sowie den Scheideanstalten, Ing. M. LÜFTNER (Graz), SCHEID und RÖSSLER in Wien, sei für die freundliche Überlassung von Untersuchungsmaterial herzlich gedankt.

	Ein- waage	Aus- waage	Fein- gehalt in ‰		Ein- waage	Aus- waage	Fein- gehalt in ‰
I	29,93 ¹	17,50 ³	585 ²	VI	30,27	29,06	960 ¹⁰
	30,91	18,05	584		23,15	22,26	961
	34,49	20,18	585		21,49	20,64	961
	35,10	20,52	585		25,20	24,20	960
	52,95	31,00	585		14,22	13,66	961
II	35,00	20,08 ⁵	574 ⁴	VII	0,0221 ¹¹ ₀	0,0212 ₃	960 ¹²
	42,53	24,40	574		0,0230 ₀	0,0221 ₀	961
	32,88	18,83	573		0,0187 ₉	0,0183 ₄	960
	61,29	35,12	573		0,0292 ₉	0,0281 ₃	960
	27,99	16,04	573		0,0180 ₆	0,0173 ₄	960
III	17,25	9,27	537 ⁶	VIII	23,16 ¹³	23,15	999,6
	15,69	8,46	539		38,20	38,17	999,2
	24,29	13,08	538		29,40	29,38	999,3
	43,00	23,15	538		51,10	51,07	999,4
	51,81	27,77	536		37,50	37,48	999,5
IV	58,32	33,23	570 ⁷	IX	23,15 ¹⁴	23,14	999,6
	51,12	29,20	571		38,17	38,17	1000
	37,82	21,60	571		29,38	29,38	1000
	44,51	25,42	571		51,07	51,06	999,8
	22,15	12,65	571		37,48	37,47	999,7
V	17,32	15,90 ⁹	918 ⁸	X	36,99	36,96 ¹⁵	999,2 ¹⁴
	26,65	24,48	918		46,19	46,17	999,6
	21,10	19,38	918		47,77	47,74	999,4
	20,60	18,91	918		42,75	42,70	998,8
	21,50	19,75	918		29,80	29,77	999,0

¹ Teilstriche der Mikrowaage des Verf. Ein Teilstrich entspricht 0,175 mg.

² Erzeuger der Legierung L. RÖSSLER (Wien). Goldgehalt 585‰.

³ Die Reinheitsprobe ergab im Durchschnitt 999,7‰.

⁴ Die Legierung (Weißgold) wurde von Ing. M. LÜFTNER, Scheideanstalt Graz, zur Verfügung gestellt. Goldgehalt 573‰.

⁵ Die Reinheitsprobe ergab 1000‰ Goldgehalt.

⁶ Die auch noch Cu, Zn, Ni enthaltende Probe (sogenannte „Feilung“) stammt aus dem Punzierungsamt Graz (Vorstand Hofrat A. HACKL). Angegebener Goldgehalt 535‰.

⁷ Weißgoldprobe aus dem Punzierungsamt Graz. Goldgehalt 570‰.

⁸ Legierung aus der G. A. SCHEID'schen Raffinerie (Wien). Goldgehalt 917⁰/₁₀₀.

⁹ Reinheitsgrad des Goldschwamms betrug im Durchschnitt 1000⁰/₁₀₀.

¹⁰ SCHEID'sche Legierung mit einem angeblichen Goldgehalt von 960⁰/₁₀₀.

¹¹ Eine „Halbmikrobestimmung“. Die Wägung erfolgte in Gramm auf einer gewöhnlichen Analysenwaage (auch „Probierwaage“). Die Hundertstel Milligramm sind Schätzwerte.

¹² Die Legierung ist die gleiche wie die vorige.

¹³ Rollengold von einer Ofenprobe (Punzierungsamt Graz).

¹⁴ Feingoldrolle von einer andern Ofenprobe (Punzierungsamt). Die Auflösung in Königswasser ergibt noch einen deutlichen Rückstand an Silber.

¹⁵ Die Auflösung in kaltem, verdünntem Königswasser läßt kein Silber mehr erkennen. Das gleiche war auch bei den Probenrückständen der Versuchsserien VIII und IX der Fall.

MIKRONACHWEIS DES MAGNESIUMS UND ALUMINIUMS MIT ALKANNIN UND NAPHTAZARIN.

(EINE STUDIE ÜBER DAS VERWANDTSCHAFTSVERHÄLTNIS DES
ALKANNINS ZUM NAPHTAZARIN.)

Von

J. V. DUBSKÝ und E. WAGNER.

(Aus dem Institut für analytische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Masaryk-Universität Brno.)

(Eingelangt am 12. Februar 1935.)

F. L. HAHN hat 1924 gemeinsam mit H. WOLF und G. JÄGER einen höchst empfindlichen Farbnachweis für Magnesium angegeben¹, der darauf beruht, daß die rotviolette alkalische Lösung des 1, 2, 5, 8-Tetra-oxyanthrachinons durch Magnesium nach kornblumenblau umgefärbt wird. Bei ihren Untersuchungen sind die genannten Forscher von der Vermutung ausgegangen, daß Oxyanthrachinone das färbende Prinzip der Alkanna-Tinktur sind, weshalb sie die Farbenänderungen einer Reihe von reinen Oxyanthrachinonen mit Magnesiumsalzen untersuchten. Durch die letzten Arbeiten von H. RAUDNITZ und Mitarbeiter wurde jedoch die Konstitution des Alkannins als die eines Naphtazarinderivates² erkannt (5,8-Dioxy-1,4-Naphtochinon) und deshalb haben wir zum vergleichenden Studium des Verwandtschaftsverhältnisses von Alkannins zum Naphtazarin die Farbänderungen des Alkannins und Naphtazarins mit Magnesium und Aluminium näher untersucht³.

¹ B. 57, 1394 (1924); Mikrochemie, PREGL-Festschrift 1929, 127.

² H. RAUDNITZ, L. REDLICH, F. FIEDLER, B. 64, 1835 (1931); H. DIETERLE, A. SALOMON, E. NOSSECK, B. 64, 2086 (1931); H. RAUDNITZ, B. 65, 159 (1932); M. V. BETRABET-G. H. CHAKRAVARTI, Chem. Zentralbl. 1933, II, 3136; H. RAUDNITZ-E. STEIN, B. 67, 1955 (1934).

Gemäß dieser letzten Arbeit sollte das Alkannin ein 2-[2' Methylpenten-(2)-yl-(5)]-3 ?-methoxy-5-8 dioxy 1-4 naphtochinon sein.

³ Chemisch reines Naphtazarin wurde uns von der I. G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., freundlichst überlassen.

Die alkoholische Lösung des Chinalizarins (10—20 mg in 100 ccm) zur Auffindung kleinster Mengen Magnesium nach HAHN ist bei Zugabe von Alkali blauviolett gefärbt und 1 γ Magnesium in 1 ccm Lösung bewirkt einen Farbumschlag nach kornblumenblau. Bei etwas stärkeren Konzentrationen an Magnesium, wobei eine rein blaue Ausflockung entsteht, verwendete HAHN frisch bereitete Chinalizarinlösungen in 2 n-Ammoniak oder Natronlauge, die sich jedoch beim Stehen in einigen Tagen zersetzen. Anwesenheit von Ammoniumsalzen kann je nach den Mengen die Ausflockung verringern oder völlig verhindern und macht den Farbumschlag etwas unempfindlicher.

FR. EISENLOHR⁴ führt den Magnesiumnachweis mit alkoholischer Lösung der Alkannatinktur folgendermaßen aus: Der Magnesiumphosphatniederschlag wird in 2-n Salzsäure gelöst und ein Tropfen der Lösung zur roten alkoholischen Alkannalösung hinzugefügt. Bei weiterer Zugabe von 1—2 Tropfen 2 n-Ammoniumkarbonatlösung (welche für sich lediglich eine Vertiefung des Farbtons der sauren Alkannalösung bewirkten) wird die Anwesenheit von Magnesium durch einen blauvioletten Farbton angezeigt. Das Verfahren von EISENLOHR ist jedoch hinsichtlich Sicherheit und Empfindlichkeit noch nicht voll befriedigend, weil der alkoholischen Farblösung nur wenige Tropfen der wässrigen Lösung zugesetzt werden können; anderenfalls könnte das durch hydrolytische Spaltung des Ammoniumkarbonats entstehende Ammoniak eine Blaufärbung verursachen. Nach unseren Beobachtungen ist jedoch diese Blaufärbung in ammoniakalischem Milieu labil und verändert sich in wenigen Minuten in Violettblau.

Fügt man zu einer alkoholischen Alkannin- (0,05%) oder Naphtazarinlösung (0,03%), die beide dunkelrot gefärbt sind, einen Tropfen Natronlauge hinzu, so färben sich die Lösungen auch bei Abwesenheit von Magnesium kornblumenblau. Nach Zugabe einer Spur eines Magnesiumsalzes ändert sich die Farbe nicht, jedoch entsteht von einer bestimmten Konzentration des Magnesiumsalzes an, ein blauer voluminöser Niederschlag; es handelt sich hierbei um Magnesiumhydroxyd, das den Farbstoff adsorbiert, möglicherweise um einen magnesiumhaltigen Farblack. Diese Ausflockungsgrenze wurde bei 50 γ Mg bestimmt.

⁴ B. 53, 1476 (1920).

Die von uns bestimmten Erfassungsgrenzen des Magnesiums mit Alkannin und Naphtazarin sind gleicher Größenordnung 0,5—1 mg in der Kälte, 50 γ nach dem Erhitzen (Übergang des Hydrosols in Hydrogel), erreichen jedoch nicht die hohe Empfindlichkeit des Farbnachweises mit Chinalizarin nach F. L. HAHN (0,25 γ). Hingegen gelingt es bei Arbeiten in Gegenwart von Äthylendiamin auch mit Naphtazarin die überaus niedere Erfassungsgrenze von 0,35 γ Mg zu erreichen.

Verwendet man statt Natronlauge Ammoniak, so wird die anfangs kornblumenblaue Lösung nach einigen Minuten blauviolett und erst nach dem Zufügen des Magnesiumsalzes wird die Lösung wieder kornblumenblau; da jedoch nach den Versuchen von HAHN und Mitarbeiter die Gegenwart von Ammoniak oder Ammoniumsalzen die Reaktionsempfindlichkeit stark herabsetzt, schien uns diese Reaktionsausführung unvorteilhaft. Versetzt man eine alkoholische dunkelrote Naphtazarinlösung mit Äthylendiamin, so verfärbt sich die Lösung schmutzig-blau und nach einigen Sekunden violett und man kann nun diese Lösung als Reagens benützen. Es empfiehlt sich jedoch nur die alkoholische Naphtazarinlösung vorrätig zu halten, die dauernd haltbar ist, und erst kurz vor deren Verwendung als Magnesiumreagens unter Umschütteln und Erwärmung einige Tropfen Äthylendiaminlösung (10%) hinzuzufügen. Dieses Reagens ist nur einige Tage haltbar.

Den Farbenübergang von kornblumenblau nach blauviolett erklären wir uns durch den Übergang von Ketogruppen des Chinons in Ketiminogruppen. Es gelang uns mit Ammoniak bzw. Äthylendiamin solche Ketimine beim Naphtazarin auch als Metallsalze derselben zu isolieren⁵ (diese Ketimino-Metallsalze werden noch näher studiert; Dissertation von E. WAGNER, 1934, Universität Brno).

Bei gleichzeitiger Kontrolle des Aluminiumnachweises mit Alkannin nach H. W. ESTILL und R. L. NUGENT⁶ konnten wir uns überzeugen, daß man Alkannin vollwertig durch Naphtazarin ersetzen kann.

⁵ P. PFEIFFER, E. BUCHHOLZ, O. BAUER, Journ. prakt. Chem. **129**, 163 (1931); J. V. DUBSKY, A. SOBOL, Collection **3**, 548 (1931); P. PFEIFFER, E. BREITH, E. LÜBBE, T. TSUMAKI Annalen **503**, 84 (1933).

⁶ Journ. Amer. chem. Soc. **48**, 168 (1926).

Das analytische Vergleichsstudium mit Alkannin, Naphtazarin und Chinalizarin spricht unserer Ansicht wohl ebenfalls dafür, daß wir es im Alkannin mit einem Oxynaphtochinon und nicht mit einem Oxyanthrachinonderivat zu tun haben.

A. Nachweis von Magnesium mit Alkannin und Naphtazarin in NaOH-alkalischer Lösung.

Die zu prüfende Lösung (5 ccm) wurde mit 5 Tropfen einer 0.05% alkoholischen Alkanninlösung bzw. einer 0,03% Naphtazarinlösung versetzt (gleichzeitiger Blindversuch mit reinem Wasser), dann tropfenweise 2,5 n-Natronlauge zugefügt bis zum Farbenumschlag und noch einen kleinen Überschuß. Je nach dem Mg-Gehalt entsteht sofort oder erst nach Erhitzen ein kornblumenblauer Niederschlag wie die nachstehende Tabelle zeigt.

Gehalt an Mg in mg	Alkannin	Naphtazarin
5	Niederschlag	Niederschlag
1	"	"
0,5	Niederschlag n. d. Erhitzen	"
0,1	"	Niedersch. erst n. d. Erhitzen
0,05	Spuren nach 24 Stunden	Spuren Niederschlag
0,01	auch nach dem Erhitzen kein Niederschlag in beiden Fällen.	

B. Nachweis von Magnesium mit Naphtazarin in Äthylendiaminlösung.

Die ersten Versuche wurden in kleinen Proberöhrchen ausgeführt, die späteren in Mikroversuchsröhrchen. Zu wenigen Tropfen der Probelösung wurden einige Tropfen des violetten Reagens zugefügt (bereitet aus 5 ccm 0,03%iger Naphtazarinlösung und 1 ccm 10%iger Äthylendiaminlösung). Bei den Versuchen ist es wichtig stets mit einer Vergleichslösung ohne Mg zu kontrollieren und ein wenig zu erhitzen. Aus der nachstehenden Zusammenstellung sind die erreichbaren Erfassungsgrenzen zu entnehmen.

10 Tropfen der Lösung (0.333 mg Mg) + 1 ccm Wasser + 10 Tropfen Reagens: Blaufärbung

2	"	"	"	(67 γ Mg)	"	"	"	"	"
1	"	"	"	(34 γ ")	0.5 ccm	"	5	"	"
5	"	"	"	(17 γ ")	"	"	"	"	"
1	"	"	"	(3.4 γ ")	"	"	"	"	"

Reaktionen in Mikroversuchsröhrchen:

5 Tropfen der Lösung	(1.7 γ Mg)	+ 3 Tropfen Wasser	+ 5 Tropfen Reagens:	Blaufärbung
2 "	"	"	(0.7 γ ")	2 " " "
1 "	"	"	(0.35 γ ")	1 " " "
1 "	"	"	(0.23 γ ")	1 " " " 2 " " kein Umschlag

Erfassungsgrenze: 0.35 γ Mg

Grenzkonzentration: 1 : 66.000

C. Nachweis von Aluminium mit Alkannin und Naphtazarin.

Beim Vergleich der Aluminiumnachweise mit 0,05%iger alkoholischer Alkanninlösung und 0,03%iger Naphtazarinlösung erhielten wir gleichwertige Resultate. Die zu prüfende Lösung wurde mit 2 ccm der Alkannin- bzw. Naphtazarinlösung versetzt, dann unter ständigem Umschütteln so viel Ammoniak zugefügt, bis die dunkelrote Farbe nach blau umschlägt und dann noch 3 ccm NH_3 zugegeben. Es entsteht ein dunkelvioletter Niederschlag als kompakte Masse an der Oberfläche der Flüssigkeit beim Alkannin oder ein voluminöser Niederschlag beim Naphtazarin. Bei konzentrierteren Lösungen ist die Flüssigkeit klar und farblos.

Gehalt an mg Al	Alkannin	Naphtazarin
10 mg Al	Niederschlag	Niederschlag
1 mg Al	Niederschlag	Niederschlag
0,5 mg Al	Niederschlag	Niederschlag
0,1 mg Al	Niederschlag	Spuren
0,05 mg Al	Niederschlag erst n. d. Erhitzen	Spuren nach 15 Min. i. d. Kälte
0,01 mg Al	Reaktion negativ in beiden Fällen auch beim Erhitzen	

Wir konnten demnach mit Alkannin 0,1 mg Al in der Kälte, 0,05 mg nach dem Erhitzen nachweisen, mit Naphtazarin 0,05 mg Al in der Kälte nach 15 Minuten. In Gegenwart der fünffachen Menge Zink kann man nur 0,5 mg Al in der Kälte, 0,1 mg nach dem Erhitzen mit Alkannin, 0,5 mg Al in der Kälte mit Naphtazarin nachweisen (beim Erhitzen keine Empfindlichkeitsvergrößerung).

DER INDIREKTE MIKROCHEMISCHE NACHWEIS VON ERDALKALIMETALLEN AUF DEN GLÜHKATHODEN VON OXYDRÖHREN.

von

H. FRITZ, WIEN.

(Eingelangt am 12. Februar 1935.)

Im letzten Jahrzehnt stand die Theorie der Emission von Oxydkathoden mit im Mittelpunkt der Forschungen der theoretischen Physik, welche dieses Gebiet bisher als ihre ausschließliche Domäne betrachtet hat. Im folgenden soll gezeigt werden, daß speziell dem Mikrochemiker bei der wissenschaftlichen Klärung gewisser noch offener Fragen eine ziemlich wichtige Rolle zufällt.

Es ist hier nicht der Ort, auf die bezüglich der Emission von Oxydkathoden derzeit als die wahrscheinlichsten geltenden, zum Teil auf mehr oder weniger rein spekulativen Überlegungen, Analogieschlüssen und Indizienbeweisen beruhenden Anschauungen der theoretischen Physik näher einzugehen. Darüber finden sich in der einschlägigen Fachliteratur eine große Zahl zum Teile sehr interessanter Arbeiten¹. Das eingehende Studium der Mikrochemie der Elektronenröhre verspricht sowohl in rein theoretischer als auch in praktischer Hinsicht höchst wichtige und wertvolle Erkenntnisse zu vermitteln, deren Verwertung für die restlose Klärung des überaus komplizierten Problems der Emission von Oxydkathoden von Bedeutung werden kann. Die im folgenden veröffentlichte Arbeit, deren Grundlagen vor einigen Jahren vom Verfasser gelegentlich eines Patentprozesses ausgearbeitet wurden, bietet nicht nur vom rein wissenschaftlich theoretischen Standpunkt, sondern auch in praktischer Hinsicht eine ganze Anzahl neuer Erkenntnisse und daraus entspringender Folgerungen, die

¹ J. A. BECKER, Phys. Rev., **34**, 1323 (1929). A. L. REIMANN, R. MURGOI, Phil. Mag. **9**, 440 (1930). W. ALBRICHT, Physica **11**, 146 (1931). W. MEYER, A. SCHMIDT, Z. techn. Physik **13**, 144 (1932).

nicht nur das Interesse der Chemiker sondern auch das der Physiker erwecken dürften.

Theoretische Grundlagen der Mikromethode zum indirekten chemischen Nachweise von Erdalkalimetallen auf den Glühkathoden von Oxydröhren.

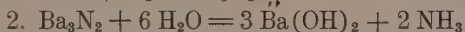
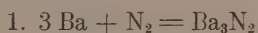
Die mikrochemisch nachzuweisenden Erdalkalimetalle (Barium allein oder gemeinsam mit Strontium und gegebenen Falles Kalzium — je nach dem zur Herstellung der Oxydschicht jeweils angewendetem Verfahren) befinden sich in äußerst geringen Mengen neben verhältnismäßig ungeheuren Quantitäten der entsprechenden Erdalkalioxyde auf den Glühkathoden der hochevakuierten Elektronenröhren. Über die Art der Verteilung des Erdalkalimetalles gehen die Meinungen der Forscher stark auseinander. Während die einen eine mehr oder minder gleichförmige *monomolekulare* Schicht² von Erdalkalimetall annehmen, soll nach anderen das Erdalkalimetall in Form verstreuter Inseln auf der Oberfläche der Oxydschicht vorhanden sein. Wenn die Annahme einer bloß monomolekularen Schicht von Erdalkalimetall richtig wäre, so ist die chemisch-analytische Erfassung ausgeschlossen. Jedenfalls war von vornherein damit zu rechnen, daß nur ganz geringe Spuren von Erdalkalimetall auf den Glühkathoden von Oxydröhren vorhanden sind, zu deren chemischem Nachweis ausschließlich eine Mikromethode in Frage kommt und deren analytische Feststellung dem untersuchenden Chemiker die denkbar größten Schwierigkeiten bietet. Denn die überaus leichte Oxydierbarkeit der Erdalkalimetalle macht es unmöglich, nach dem Öffnen der Elektronenröhre die ursprünglich vorhanden gewesenen Erdalkalimetalle von den auf dem Glühfaden befindlichen Oxyden zu trennen.

Als einzig gangbarer Weg zur Überwindung dieser experimentellen Schwierigkeiten erschien die Fixierung der Erdalkalimetalle auf der Glühkathode in einer Form, die einerseits eine Oxydation der vorhandenen Erdalkalimetalle beim Öffnen der Elektronenröhre ausschließt, andererseits eine Erdalkalimetallverbindung liefert,

² Die Anschauung der theoretischen Physik, daß zur Erzielung einer Emission, die gegenüber der reinen Oxydkathoden erhöht ist, eine monomolekulare Schicht von Erdalkalimetall hinreicht, steht hier nicht zur Erörterung. Das Problem wird ausschließlich vom chemischen Standpunkt aus betrachtet.

welche von den nebenbei vorhandenen verhältnismäßig ungeheuren Mengen von Erdalkalioxyd in einfacher und zuverlässiger Weise getrennt werden kann. Dabei war gleichzeitig im Hinblick auf die theoretisch zu erwartenden äußerst geringen Mengen von Erdalkalimetallen die höchstmögliche Empfindlichkeit des chemischen Nachweises, der nach Möglichkeit auch zur quantitativen Bestimmung geeignet sein sollte, unerläßliche Voraussetzung. Endlich war Sorge dafür zu tragen, daß Fehlerquellen, die eine Verfälschung der erhaltenen Ergebnisse bewirken könnten, vollständig ausgeschaltet werden:

Nach eingehender Prüfung der Sachlage wurde unter Berücksichtigung der vorstehend angeführten Bedingungen der Kunstgriff angewendet, die auf dem Glühfaden vorhandenen Erdalkalimetalle als Nitride zu fixieren, indem die zu untersuchende Elektronenröhre zunächst mit besonders gereinigtem Stickstoff (vgl. weiter unten S. 203) gefüllt, der Faden kurze Zeit mit einer der Heizspannung entsprechenden Akkumulator geheizt, dann die Elektronenröhre geöffnet, die Glühfäden in ammoniakfreies Wasser gebracht und dieses der Destillation mit Natriumkarbonat bestimmter Konzentration unterworfen wurde. Im Destillat wurde das übergegangene Ammoniak in bekannter Weise kolorimetrisch nach NESSLER bestimmt. In chemische Formeln gebracht vollzieht sich der ganze Vorgang wie folgt:



der in analoger Weise natürlich auch für sonstige etwa vorhandene Erdalkalimetalle, wie Strontium oder Kalzium, gilt. In welcher Weise und unter welchen Versuchsbedingungen dieser auf dem Papier äußerst einfach erscheinende Ablauf der beiden Reaktionen in praxi erzielt wird, soll weiter unten eingehend beschrieben werden.

Prüfung der möglichen Fehlerquellen, Vorversuche.

Nach der prinzipiellen Festlegung der gewählten Arbeitsmethode und nach der Feststellung, daß auf die beschriebene Weise aus den Glühfäden von Oxydröhren tatsächlich kolorimetrisch bestimmbare Mengen von Ammoniak herausdestilliert werden konn-

ten, wurde zunächst eingehend die Frage geprüft, welche Fehlerquellen bei Ausführung der Methode etwa auftreten können.

Zur Beantwortung dieser wichtigsten Frage erscheint es notwendig, sich über die auf einem Oxydfaden vorhandenen bzw. durch die Behandlung mit Stickstoff bei höherer Temperatur etwa entstehenden chemischen Verbindungen und ihre ungefähren Mengenverhältnisse klar zu werden, wobei die Bildung von Erdalkalinitrid, die ja die Voraussetzung der beschriebenen Methode bildet, außer Betracht bleibt. Auf Absolutwerte kommt es bei diesen Überlegungen, die lediglich ein ungefähres Bild der in Betracht kommenden Größenordnung der verschiedenen, auf Oxydfäden von Elektronenröhren vorhandenen chemischen Verbindungen geben sollen, nicht an. Auf Einzelheiten der verschiedenen bekannten Präparierverfahren zur Herstellung von Oxydfäden kann hier infolge Raummangels nicht näher eingegangen werden, diesbezügliche Literaturhinweise sind u. a. in der schon zitierten Arbeit von J. A. BECKER¹ zu finden. Im Prinzip finden sich, vom chemischen Standpunkt betrachtet, in gebrauchsfertigen Oxydfadenröhren stets ziemlich gleichartige Verhältnisse vor, nämlich: Ein Kerndraht aus Wolfram (selten aus Platin oder Platinlegierungen) ohne oder mit einer Zwischenschicht als Schutz gegen chemische Angriffe desselben und im erstgenannten Falle stets, im letztgenannten der Schutzwirkung der Zwischenschicht entsprechend, unmittelbar am Kerndraht eine Schicht von Erdalkaliwolframat, darüber eine Erdalkalioxydschicht, in welcher sich die Erdalkalimetalle in äußerst geringen Mengen befinden. Alle bisher genannten chemischen Bestandteile des Oxydfadens können eine ungünstige Beeinflussung der neuen Mikromethode zum indirekten Nachweis von Erdalkalimetall nicht verursachen. Abb. 1 zeigt die Mikrophotographie eines Oxydfadens. Die eine Hälfte desselben zeigt den Originalfaden, so wie er in der Elektronenröhre eingebaut ist, während bei der anderen Hälfte die Erdalkalioxydschicht chemisch weggelöst und die im Vorhergehenden erwähnte Zwischenschicht (im gegenständlichen Falle aus Erdalkaliwolframat bestehend) durch Behandlung mit salzsaurer Zinnchlorürlösung erkennbar gemacht wurde (blaue Färbung). Die hellen Stellen, die auf der rechten Hälfte des Fadens sichtbar sind, zeigen den Kerndraht aus

Wolframmetall. Abb. 1 veranschaulicht also genau die eben beschriebenen, auf Oxydfäden herrschenden Verhältnisse.

Dagegen könnte einer auf Oxydfäden möglicherweise vorhandenen Verunreinigung, nämlich Erdalkalikarbiden, besondere Bedeutung als Störquelle zukommen, obzwar dieselben, wie sich aus theoretischen Überlegungen ergibt und übrigens leicht errechnen läßt, bloß in ganz außerordentlich geringen Mengen anwesend sein können. Die Möglichkeit zur Erdalkalikarbidbildung besteht bei der technischen Herstellung von Oxydfäden zweifellos. Das verwendete Wolfram könnte z. B. nicht ganz kohlenstofffrei sein oder



Abb. 1. Oxydfaden (ca. 100fache Vergrößerung).

- a Oxydschicht (durch einen Öltropfen gegen Auflösung geschützt).
- b Erdalkaliwolframschicht (durch salzsaure Zinnchlorürlösung sichtbar gemacht).
- c Kerndraht (Wolfram).

es könnten durch das verwendete Präparierverfahren organische Verunreinigungen in die Erdalkalioxydschicht gelangt sein. Erdalkalioxyd ist reichlich vorhanden und die zu einer Erdalkalikarbidbildung — zumindest in Spuren — erforderliche Temperatur ist im Zuge des Fabrikationsganges annäherungsweise und in Anbetracht der sehr geringen Substanzmengen gewiß auch ausreichend lange vorhanden. Ist aber Erdalkalikarbid auf dem Oxydfaden anwesend, dann kann es während des Heizens des Fadens in Stickstoff — zumindest teilweise — in Erdalkalicyanid bzw. Erdalkalicyanamid übergehen, umsomehr, als es sich hier ja bloß um Substanzmengen in der Größenordnung von Mikrogrammen handelt. Es wurde daher die spurenweise Anwesenheit von Erdalkalikarbid als gegeben erachtet, obzwar diese Annahme sicherlich nicht bei

allen technisch angewendeten Herstellungsverfahren für Oxydfäden zutrifft.

Demgemäß wurden die Arbeitsbedingungen derart gewählt, daß die Erdalkalinitridbildung möglichst begünstigt, die Bildung von Erdalkalicyanid bzw. Erdalkalicyanamid dagegen behindert wird. Bezüglich der optimalen Reaktionsbedingungen für die Bildung von Erdalkalinitrid³ sowie Erdalkalicyanid⁴, bzw. Erdalkalicyanamid⁵ und ihr chemisches Verhalten sind Einzelheiten in den angeführten Literaturstellen zu finden. Damit soll jedoch keineswegs gesagt sein, daß diese für makrochemische Verhältnisse ermittelten Bildungsbedingungen für die vorerwähnten Erdalkaliverbindungen ohne weiteres auch auf die bei Oxydfäden vorliegenden mikrochemischen Verhältnisse Gültigkeit haben, wie weiter unten noch eingehend dargelegt werden wird. Zusammenfassend kann gesagt werden, daß zur Bildung von Erdalkalinitrid die Anwesenheit von Erdalkalimetall und Stickstoff bei höherer Temperatur genügt. Zweckmäßig wird die Temperatur während der Stickstoffbehandlung der auf Erdalkalimetall zu untersuchenden Elektronenröhren so niedrig als möglich gehalten⁶, um die Entstehung von Erdalkalicyanid bzw. Erdalkalicyanamid aus etwa vorhandenem Erdalkalikarbid möglichst zu behindern. Die günstigste Reaktionstemperatur für die Erdalkalicyanidbildung liegt bei etwa 1050°—1100° C. Trotz des sehr großen Abstandes der optimalen Temperatur zur Bildung von Erdalkalinitrid einerseits und von Erdalkalicyanid bzw. Erdalkalicyanamid andererseits wurde die Möglichkeit des Entstehens der beiden letztgenannten Verbindungen in Betracht gezogen, gerade weil es sich im gegebenen Falle um ganz außerordentlich geringe Substanzmengen handelt, bei denen chemische Reaktionen perzentuell ganz anders verlaufen können als unter makrochemischen bzw. technischen Verhältnissen.

Die nachstehend angeführten Zahlen geben Aufschluß über die

³ GMELIN, Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. (1932).

⁴ C. 1907, II, 1999. GMELIN, Handbuch d. anorg. Chem. 8. Aufl. (1932).

⁵ C. 1902, II, 774, GMELIN, Handbuch d. anorg. Chem. 8. Aufl. (1932).

⁶ Die Temperatur des Heizfadens steigt in der mit Stickstoff gefüllten Elektronenröhre nicht über 500° C, also nicht über die optimale Temperatur zur Erdalkalinitridbildung.

Substanzmengen, die hier in Frage kommen. Die gesamten Glühfäden (vgl. Abb. 3, F) aus einer Oxydfadenröhre von der Art der zu diesen Untersuchungen verwendeten hatten eine Länge von ca. 80 mm und die darauf befindliche Erdalkalioxydschichte ein Gewicht von etwa 1 mg = 0,001 g. Wenn man die mögliche Menge an organischen Verunreinigungen — hoch gerechnet — mit 1% des Oxydgewichtes veranschlagt, so fällt die Menge derselben in eine Größenordnung von ungefähr 0,01 mg = 10 γ .

Zunächst wurde in einer Reihe von Vorversuchen das Verhalten von Kaliumcyanid bei der Destillation mit Natriumkarbonatlösung eingehend studiert und zwar ohne Rücksicht auf die Verhältnisse, die gemäß der vorgebrachten theoretischen Überlegungen hinsichtlich der praktisch möglichen Konzentration an Cyanionen auf Oxydfäden herrschen. Zur Destillation wurde Natriumkarbonatlösung verschiedener Konzentration verwendet, da die Verwendung von Lauge im Hinblick auf die Anwesenheit von Cyanionen nicht angebracht erschien. Um in der Beurteilung der durch die etwaige Anwesenheit von Erdalkalicyanid bzw. Erdalkalicyanamid bei der Durchführung des Erdalkalimetallnachweises möglichen Störung und ihres Ausmaßes ganz sicher zu gehen, wurden zu den Versuchen wechselnde Mengen Kaliumcyanid eingewogen und die Konzentration der zur Destillation verwendeten Natriumkarbonatlösung fallweise geändert. Auf Grund der erhaltenen Versuchsergebnisse, die auszugsweise in Tabelle 1 zusammengestellt sind, wurde als geeignetste und vollständig hinreichende Menge für alle folgenden Versuche stets 0,2 g Natriumkarbonat, wasserfrei, p. a. Merck auf je 450 ccm ammoniakfreies Wasser eingewogen.

Tabelle 1.
Destillationsversuche mit Kaliumcyanid.

Lfd. Nr.	Einwaage		Vol. ccm	gefunden γ NH_3 in je 50 ccm im		
	KCN	Na_2CO_3		1. Dest.	2. Dest.	3. Dest.
1	1,0 mg	0,2 g	250	1		
2	10,0 mg	2,0 g	250	über 300 "		
3	1,0 mg	0,5 g	250	2	3	2
4	1,0 mg	0,2	450	1		
5	0,1 mg	0,2	450	0	0	0

Anmerkung: Deutliche Abhängigkeit des aus KCN abgespaltenen Ammoniaks von der vorhandenen Cyanidmenge und der Konzentration der bei der Destillation verwendeten Natriumkarbonatlösung. Unter 1 mg Cyanid keine nachweisbare Ammoniak-Abspaltung.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, spaltet Kaliumcyanid bei der Destillation mit Natriumkarbonatlösung innerhalb der im Vorhergehenden als theoretisch möglich bezeichneten Cyanionenkonzentrationen überhaupt keine mit Hilfe der NESSLER'schen Reaktion nachweisbare Ammoniakmenge ab. Selbst bei einer Einwaage von 1 mg Kaliumcyanid — also einer Menge, die dem Gewicht der gesamten in einer Elektronenröhre befindlichen Erdalkalioxydmenge entspricht — wurde bloß 1 γ Ammoniak gefunden. Interessant ist die aus Tabelle 1 hervorgehende deutliche Abhängigkeit der aus Kaliumcyanid bei der Destillation mit Natriumkarbonat jeweils abgespaltenen Menge von Ammoniak von der Cyanionenkonzentration bzw. der Konzentration der verwendeten Natriumkarbonatlösung.

Auf Grund der Versuchsergebnisse in Tabelle 1 wird festgestellt, daß Mengen von weniger als 0,4 mg Cyan (entsprechend etwa 1 mg Kaliumcyanid) bei der Destillation mit Natriumkarbonatlösung bestimmter Konzentration keine durch die NESSLER'sche Reaktion nachweisbare Menge Ammoniak liefern und daß daher eine Störung des weiter unten beschriebenen indirekten Erdalkalimetall-Nachweises durch etwa vorhandenes Erdalkalicyanid bzw. Erdalkalicyanamid nicht zu befürchten ist.

Die Richtigkeit dieser Behauptung wurde durch folgenden, mehrfach mit demselben Ergebnis wiederholten Kontrollversuch erwiesen: je 5 Oxydfadenröhren wurden entsockelt, mit sorgfältigst getrockneter Luft gefüllt, kurze Zeit mit einem der Heizspannung der Röhren entsprechenden Akkumulator geheizt, sodann der Heizstrom abgestellt, die Röhren evakuiert, mit besonders gereinigtem Stickstoff gefüllt, noch mehrmals evakuiert und wieder mit Stickstoff gefüllt, sodann wie beschrieben geheizt, hierauf die Oxydfäden, wie weiter unten S. 205 beschrieben, in ammoniakfreies Wasser gebracht und mit Natriumkarbonatlösung destilliert. Die Prüfung auf Ammoniak verlief vollständig negativ. Daraus geht hervor, daß durch die Stickstoffbehandlung tatsächlich nur die vorhandenen Erdalkalimetalle in Verbindungen überführt werden, die bei der Destillation mit Natriumkarbonatlösung Ammoniak liefern.

Die bei den im vorhergehenden beschriebenen Kontrollversuchen

angewendete Behandlungsmethode bewirkt durch die zunächst erfolgende Füllung der Elektronenröhre mit absolut trockener Luft unter gleichzeitiger Erwärmung infolge des Heizens des Glühfadens eine vollständige Oxydation der auf demselben befindlichen Erdalkalimetalle. Etwa vorhandene Erdalkalikarbid e bleiben unverändert. Durch die hierauf folgende Stickstoffbehandlung werden also nur mehr die etwa vorhandenen Erdalkalikarbid e chemisch verändert, d. h. mindestens teilweise in Erdalkalicyanid bzw. Erdalkalicyanamid überführt, während die durch die Luftbehandlung oxydierten Erdalkalimetalle mit Stickstoff nicht mehr in Reaktion treten können. Der nach durchgeführter Destillation bei der Neßlerisierung etwa gefundene Ammoniak muß also zur Gänze dem aus den Erdalkalikarbid en bei der Stickstoffbehandlung gebildeten Erdalkalicyaniden bzw. Erdalkalicyanamiden entstammen. Die mehrfach wiederholten Versuche verliefen negativ, d. h. selbst wenn Erdalkalicyanide bzw. Erdalkalicyanamide vorhanden sind, so liegen sie unter der Erfassungsgrenze der NESSLER'schen Reaktion und können positive Befunde nicht verfälschen.

Von sonstigen Erdalkaliverbindungen, die sich gegenüber Stickstoff wie die entsprechenden Metalle verhalten, kommen lediglich die Suboxyde der Erdalkalien in Betracht. Auf die Möglichkeit des Nachweises von Erdalkalisuboxyd neben Erdalkalimetall wird später noch näher eingegangen werden. Nach den Angaben in GMELIN (Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. [1932], Band Barium) ist die Existenz des Bariumsuboxyds sichergestellt. Schon A. GUNTZ (Ann. Chim. Phys. 10 [1907], 446) war der Ansicht, daß es beim Erhitzen von Magnesium und Bariumoxyd zur Bildung von Bariumsuboxyd kommt. Da die Anwesenheit von Magnesium und Erdalkalioxyd bei höherer Temperatur im Zeitpunkt der Vergetterung der Elektronenröhre gegeben ist, könnte es nach dem eben Gesagten auch auf Oxydfäden von Röhren, die ohne Anwendung von Bariumazid hergestellt werden, zur Bildung von Bariumsuboxyd kommen. Dies wäre durch Prüfung der Oxydfäden auf Magnesium festzustellen. Selbstverständlich muß in einem Parallelversuch nachgewiesen worden sein, daß die betreffenden Oxydfäden vor der Vergetterung vollkommen frei

von Magnesium waren. Ein positiver Magnesiumbefund würde dann für die Bildung von Bariumsuboxyd sprechen.

In gleicher Weise wie Magnesium reagiert jedoch auch Barium mit Bariumoxyd unter Bildung von Bariumsuboxyd. Bei jenen technischen Herstellungsverfahren, die mit Bariumazid arbeiten, ist diese Entstehungsmöglichkeit von Bariumsuboxyd gegeben. Auf diese Möglichkeit einer Bildung von Bariumsuboxyd hat schon anfangs 1930 F. FEIGL in einem Gutachten gelegentlich eines Patentprozesses über Oxydkathoden hingewiesen⁷. Denn beim Glühen der metallischen Bestandteile des Röhrenaufbaues im Hochfrequenzmagnetfeld während der Vergetterung verdampft gleichzeitig mit dem Magnesium auch das an der Innenseite der Anode befindliche Barium, welches teils in metallischem Zustand vorhanden ist, zum größeren Teil jedoch aus Bariumnitrid durch thermische Zersetzung frei wird, und schlägt sich auf der kalten Glühkathode nieder. Während der Formierung der Röhren sind dann alle Bedingungen zur Bildung von Bariumsuboxyd gegeben (Anwesenheit von Bariummetall und Bariumoxyd, hohe Temperatur). Das gleichzeitig mit dem Barium verdampfende Magnesium, welches bekanntlich an der Außenseite der Anode angebracht ist, hat in diesem Falle nicht die Möglichkeit, in das mit Bariumdampf erfüllte Innere des Anodenkastens zu gelangen und mit dem Bariumoxyd der Glühkathode in Reaktion zu treten. Aus diesen Überlegungen ergibt sich, daß die Verwendung von Bariumazid unbedingt zu einer Erhöhung des Erdalkalimetall-, bzw. Erdalkalisuboxyd-Gehaltes der Oxydkathoden führen muß.

Es muß ausdrücklich hervorgehoben werden, daß bei Ausführung des Kontrollversuches etwa vorhandenes Erdalkalisuboxyd bei der Luftoxydation zwar unverändert bleibt, dagegen bei der nachfolgenden Stickstoffbehandlung Erdalkalinitrid bilden kann, welches bei der Destillation der Glühfäden mit Natriumkarbonatlösung gleichfalls Ammoniak liefert. Daß die durchgeführten Kontrollversuche ein negatives Resultat ergaben, besagt lediglich, daß auf den untersuchten Glühkathoden, welche aus Röhren stammten,

⁷ Nach später veröffentlichten Untersuchungen von W. MEYER u. A. SCHMIDT (Z. techn. Phys. 13, 144 [1932]) wird tatsächlich einem Bariumsuboxyd mit elektronischer Leitfähigkeit besondere Bedeutung für die Elektronenemission formierter Oxydkathoden zugeschrieben.

die ohne Anwendung von Bariumazid hergestellt waren, keine mit Hilfe der NESSLER'schen Reaktion erfaßbaren Mengen von Erdalkalicyanid, -cyanamid und -suboxyd vorhanden waren. Jedenfalls muß neben dem Hauptversuch gemäß S. 204 dieser Arbeit, welcher die Summe aller Ammoniak liefernden Substanzen ergibt, stets auch ein Kontrollversuch in der eben beschriebenen Weise durchgeführt werden, weil erst die Differenz der im Haupt- und Kontrollversuch ermittelten Ammoniakmenge ein sicheres Urteil auch bei einem bloß qualitativen Nachweis von Erdalkalimetall ermöglicht.

Blindversuche: Schließlich war noch festzustellen, wie sich Original-Glühfäden aus Oxydröhren bei der Destillation mit Natriumkarbonatlösung verhalten. Zu diesem Zwecke wurden je fünf Oxydfadenröhren in Luft geöffnet, die Glühfäden derselben rasch in ammoniakfreies Wasser gebracht und der Destillation mit Natriumkarbonatlösung unterworfen. Mehrfach in dieser Weise ausgeführte Destillationsversuche verliefen durchwegs negativ. Es konnten nicht die geringsten Spuren von Ammoniak nachgewiesen werden. Daraus folgt — wie nicht anders zu erwarten war —, daß die Originalglühfäden von Oxydröhren keinerlei Verbindungen enthalten, welche bei der Destillation mit Natriumkarbonatlösung mittels der NESSLER'schen Reaktion nachweisbare Mengen von Ammoniak abspalten.

Zusammenfassung: Die durchgeführten Vorversuchsreihen haben ergeben:

1. Daß die auf den Glühkathoden von Oxydröhren möglicherweise durch die beschriebene Stickstoffbehandlung gebildeten Erdalkalicyanide, bzw. Erdalkalicyanamide bei der Destillation mit Natriumkarbonatlösung bestimmter Konzentration keine feststellbare Menge von Ammoniak liefern.

2. Daß die Glühfäden von Oxydröhren an sich keine chemischen Verbindungen enthalten, die bei der Destillation mit Natriumkarbonatlösung Ammoniak abspalten.

Ein bei der Destillation von Glühfäden, welche in der nachstehend ausführlich beschriebenen Weise mit Stickstoff behandelt wurden, kolorimetrisch nach NESSLER meßbarer Ammoniakgehalt des Destillates ist da-

her den auf den Fäden ursprünglich vorhandenen gewesenen Erdalkalimetallen zuzuschreiben, welche den bei der Stickstoffbehandlung in der Form von Erdalkalinitrid gebundenen Stickstoff beim Einbringen in ammoniakfreies Wasser und bei der nachfolgenden Destillation mit Natriumkarbonatlösung nach den Reaktionsgleichungen 1 und 2, Seite 193, als Ammoniak abgeben. Die gefundene Ammoniakmenge bildet gleichzeitig ein Maß für die auf den Glühkathoden ursprünglich vorhanden gewesene Erdalkalimetallmenge. Die im folgenden beschriebene Methode kann daher nicht nur zum qualitativen Nachweis von Erdalkalimetall auf den Glühkathoden von Oxydröhren, sondern auch zur quantitativen Bestimmung desselben, als Barium berechnet, Anwendung finden, wenn zunächst ein Kontrollversuch gemäß Seite 198 dieser Arbeit durchgeführt und die hierbei etwa gefundene Ammoniakmenge von der im Hauptversuch ermittelten in Abzug gebracht wird, dessen genaue Ausführungsvorschrift im folgenden angegeben wird. Die verbleibende Differenz zwischen Kontroll- und Hauptversuch wird auf Barium umgerechnet.

Apparatur und Reagenzien: Der zur Destillation der ammoniakhaltigen Flüssigkeit verwendete Apparat war zur Gänze aus Jenaer Geräteglas gefertigt und bestand aus einem 500 ccm Erlenmayerkolben mit sorgfältigst eingeschliffenem Ammoniakdestillationsaufsatz mit Sicherheitskugel und eingeschliffenem Schlangenkühler. Vor Beginn eines jeden Versuches wurde der Kolben mit 0,2 g Natriumkarbonat, wasserfrei, p. a. MERCK, und 450 ccm ammoniakfreiem Wasser beschickt und zunächst zweimal je 50 ccm abdestilliert, um das Natriumkarbonat, welches Spuren von Ammoniak enthielt, sowie die Apparatur vollständig ammoniakfrei zu machen. Das dritte Destillat von 50 ccm wurde in einem NESSLER-Zylinder aufgefangen und diente als Vergleichslösung mit 0-Ammoniakgehalt. Dieselbe darf nach einstündigem Stehen mit 2 ccm NESSLER'schem Reagens nicht die geringste Gelbfärbung zeigen. Nach vollständiger Abkühlung war der Destillationsapparat betriebsbereit. Das verwendete NESSLER'sche Reagens wurde durch Zusatz von etwas Mercurichlorid empfindlicher gemacht.

Wie bereits erwähnt, muß der verwendete Stickstoff in besonders

sorgfältiger Weise gereinigt werden, um jede Spur von Ammoniak, Feuchtigkeit und Sauerstoff restlos zu entfernen. Abb. 2 zeigt eine schematische Darstellung der zum Reinigen des Stickstoffes und zur Stickstoffbehandlung der zu untersuchenden Elektronenröhren verwendeten Apparatur. Der einer Stahlflasche mit Reduzierventil entnommene chemisch reine Stickstoff wird zuerst durch eine Waschflasche geleitet, welche alkalische Natriumhydrosulfitlösung (50 g Natriumhydrosulfit in 250 ccm Wasser, 40 ccm Kalilauge — 5 KOH zu 7 H₂O) enthält, wodurch die Hauptmenge etwa vorhandenen Sauerstoffes entfernt wird, streicht sodann durch eine mit chemisch reiner, konzentrierter

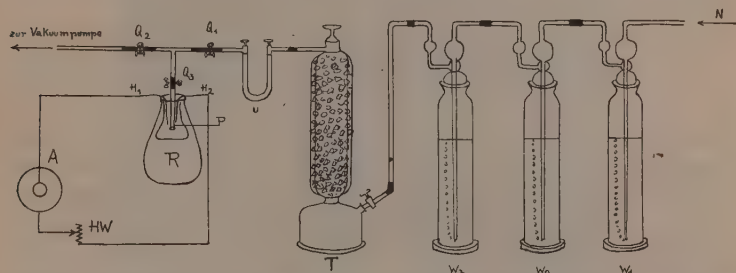


Abb. 2. Apparatur zum Reinigen des Stickstoffes und zur Stickstoffbehandlung der Elektronenröhre.

A	Heizakkumulator	U	U-Rohr mit Phosphorpentoxyd
HW	Heizwiderstand	T	Chlorkalzium-Turm
R	Elektronenröhre	W ₁	Waschflasche mit alkal. Natriumhydrosulfitlösung
P	Pumpröhrchen der Elektronenröhre	W ₂	Waschflasche mit konz. Schwefelsäure
Q ₁ , Q ₂ , Q ₃	Quetschhähne	W ₃	Waschflasche mit alkal. Pyrogallollösung

Schwefelsäure beschickte Waschflasche, wobei etwa vorhandenes Ammoniak, sowie ein Großteil der Feuchtigkeit beseitigt wird, weiters durch alkalische Pyrogallollösung (1 Vol. 25%ige Pyrogallollösung und 5—6 Vol. konzentrierte Kalilauge, 3 KOH zu 2 H₂O) zur Entfernung der letzten Reste von Sauerstoff, ferner durch einen Chlorkalziumturm und ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr zu einem T-Stück, welches einerseits mit der mit Stickstoff zu füllenden Elektronenröhre, andererseits mit einer

Vakuumpumpe in Verbindung steht. Der Gasstrom wird auf eine Strömungsgeschwindigkeit von höchstens 10 Blasen pro Sekunde einreguliert und die ganze Apparatur zunächst gründlich mit dem gereinigten Stickstoff durchgespült. Zur Kontrolle, ob die verwendeten Schlauchverbindungen an das durchströmende Gas nicht etwa Ammoniak abgeben, wird vom T-Stück aus eine Gasprobe in ammoniakfreiem Wasser aufgefangen und mit diesem eine Kontrolldestillation ausgeführt. Wird kein Ammoniak festgestellt, so ist die Apparatur betriebsbereit.

Ausführung des indirekten mikrochemischen Nachweises von Erdalkalimetallen auf den Glühkathoden von Oxydröhren:

5 Stück der zu untersuchenden Elektronenröhren werden entsockelt, so daß das Pumpröhrchen bequem zugänglich ist, und dieses mittels eines vollkommen gasdicht aufsitzenden längeren Vakuumschlauches an das T-Stück der im Vorhergehenden beschriebenen Apparatur angeschlossen. Die Zuleitungsdrähte des Heizfadens der Elektronenröhre werden anschlußfertig gemacht. Nunmehr wird durch entsprechendes Öffnen und Schließen der an den Schlauchverbindungen des T-Stückes befindlichen Quetschhähne (vgl. Abb. 2, Q_1 , Q_2 , Q_3) eine gründliche Evakuierung mit nachfolgender Wiederfüllung der dazwischenliegenden Apparateile und Schlauchverbindungen mit dem gereinigten Stickstoff zu wiederholten Malen durchgeführt, um ganz sicher zu sein, daß die gesamte Apparatur nur mehr mit reinem Stickstoff erfüllt ist. Nun wird mit einer geeigneten Zange die Spitze des im Vakuumschlauch sitzenden Pumpröhrchens zerquetscht, sodaß Stickstoff in die zu behandelnde Elektronenröhre einströmen kann. Ist die Füllung der Röhre mit gereinigtem Stickstoff beendet — was am Nachlassen des Gasstromes beim Durchgang durch die Waschflaschen erkannt wird —, so werden die Zuleitungsdrähte des Heizfadens der Elektronenröhre mit den Klemmen eines der Heizspannung der betreffenden Röhrentype angepaßten Akkumulators verbunden und zwei Minuten lang geheizt⁶. In der gasgefüllten Elektronenröhre zeigt ein eingeschaltetes Milliamperemeter einen bedeutend höheren als den normalen Heizstrom an, wodurch die richtige Gasfüllung erkannt werden kann. Dann wird der Heizstrom unterbrochen, der Glasballon der Röhre mit Hilfe eines Diamanten oberhalb der Anschmelzstelle abge-

schnitten, der Aufbau raschest herausgezogen und die Glühfäden unverzüglich in bereitstehendes ammoniakfreies Wasser gebracht, wobei alle für mikrochemische Arbeiten nötigen Vorsichtsmaßnahmen sorgfältigst zu beobachten sind. Am besten läßt sich die Arbeit folgendermaßen ausführen: An dem der geöffneten Röhre

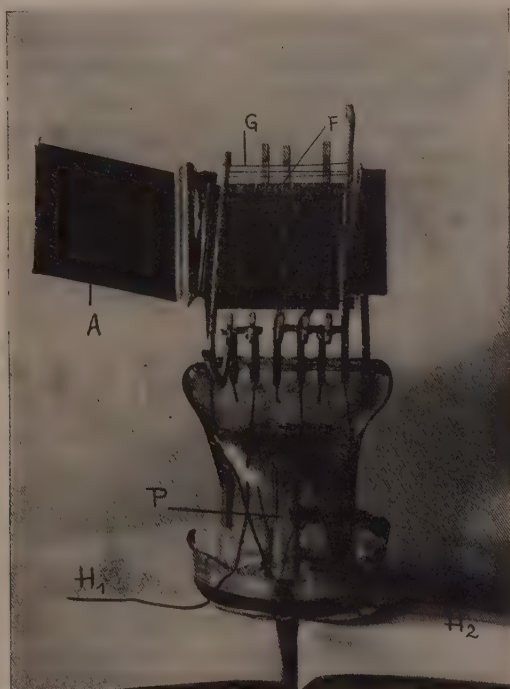


Abb. 3. Aufbau einer Elektronenröhre nach Entfernung des Glasballons (natürl. Größe).

H_1, H_2	Heizfadenenden	P	Pumpröhrchen
A	Anode (aufgeschnitten)	F	Oxydfaden (innerhalb des Gitters in W-Form montiert).
G	Gitter		

entnommenen Aufbau wird zunächst das Anodenblech aufgeschnitten (vgl. Abb. 3), worauf durch einen Helfer die Glühfäden an ihren Befestigungsstellen mit einer Schere derart durchschnitten werden, daß

sie mit einer Pinzette vorsichtig aus dem Gitter herausgezogen und in das Gefäß mit ammoniakfreiem Wasser gebracht werden können. Nun werden die anderen vier Röhren der Reihe nach in genau derselben Art und Weise, wie vorstehend beschrieben, behandelt, die gesammelten Fäden mitsamt der überstehenden Flüssigkeit in den Destillierkolben gebracht, die Glasschliffe sorgfältigst aufgesetzt und in der schon beschriebenen Weise mit Natriumkarbonatlösung destilliert. Das Destillat wird in NESSLER-Zylindern aufgefangen, mit je 2 ccm NESSLER'schem Reagens versetzt, gut durchgemischt und zur kolorimetrischen Bestimmung, die nach einer halben bis einer Stunde vorgenommen werden kann, bei Seite gestellt.

Tabelle 2.

Versuchsergebnisse mit fabriksneuen Oxydröhren versch. Provenienz.

Lfd. Nr.	Röhrentype	gefunden Ammoniak (kolorimetrisch nach Nessler) in γ
6	5 Audion alt	5,5
7	5 div. alt	6,5
8	5 div. ohne Azid hergest.	2
9	5 Helikon (ohne Azid hergest.)	2
10	5 div. neu	8
11	5 Audion u. Hochfrequenz neu	7

Anmerkung: Die Bezeichnung „alt“ umfaßt Röhren mit horizontalem Aufbau, die Bezeichnung „neu“ solche mit vertikalem. Unter der Bezeichnung „diverse“ sind Audion-, Hochfrequenz- und Lautsprecherröhren gemischt zu verstehen.

Tabelle 2 zeigt Versuchsergebnisse, welche nach dieser Methode bei Oxydröhren verschiedener Provenienz erhalten wurden. Besonders ins Auge fallend ist der bei allen untersuchten Röhren stets positive Befund hinsichtlich Anwesenheit von Erdalkalimetall auf Oxydfäden. Diese Feststellung erscheint theoretisch insoferne von Interesse, als sich daraus ergibt, daß auf Oxydfäden chemisch nachweisbare Mengen von Erdalkalimetallen vorhanden sind, also Quantitäten, die eine bloß monomolekulare Schicht um einige Zehnerpotenzen übersteigen. Aus der Tabelle 2 geht weiters hervor, daß auf den Glühfäden von Oxydröhren, bei deren Herstellung Erdalkaliazid nicht verwendet wurde, ganz bedeutend weniger Erdalkalimetall vorhanden ist, sodaß ausgesprochen werden kann, daß das von den verschiedenen

Erzeugerfirmen geübte Herstellungsverfahren in der mengenmäßigen Verschiedenheit des nachgewiesenen Erdalkalimetalles zum Ausdruck kommt. Nachgewiesene Mengen von mehr als 1 γ Erdalkalimetall pro Röhre lassen die Verwendung eines Verfahrens, welches mit Erdalkaliazid arbeitet, vermuten. Diese Vermutung wird zur Gewißheit, wenn sich in der Verspiegelung der Röhre erheblichere Mengen von Erdalkalimetall nachweisen lassen. Vielleicht ergibt sich in naher Zukunft die Möglichkeit, auf die mikrochemische Untersuchung der Verspiegelung von Elektronenröhren und die sich daraus ergebenden Schlüsse näher zurückzukommen. Aus den in Tabelle 2 angeführten Versuchen geht hervor, daß ein Teil der auf Oxydfäden vorhandenen Erdalkalimetalle — und zwar der perzentuell weitaus geringere — zweifellos im Verlauf des Formierungsprozesses der Elektronenröhren entsteht. Die bisher aufgestellten Hypothesen¹ bezüglich Art der Entstehung von Erdalkalimetall auf Oxydfäden, können daher nur auf diesen perzentuell geringeren Anteil Bezug haben. Das diesen Anteil übersteigende Plus an Erdalkalimetall dagegen ist zur Gänze oder zumindest zum größten Teil dem verwendeten technischen Herstellungsverfahren zuzuschreiben, wenn wir annehmen, daß Verschiedenheiten in der Ausführung des Formierungsprozesses analytisch erfaßbare Schwankungen im Erdalkalimetallgehalt der Oxydfäden bewirken. Diese Annahme hat jedoch nicht sehr viel Wahrscheinlichkeit für sich, sodaß aus einem auffallend hohen Erdalkalimetallgehalt von Oxydfäden, wie schon erwähnt, ein ziemlich sicherer Rückschluß auf das technisch verwendete Herstellungsverfahren gezogen werden kann. Eine Klärung, der beim Formierungsprozeß sich abspielenden, überaus komplizierten chemischen Vorgänge wäre durch eingehende vergleichende Untersuchungen von Oxydröhren vor und nach der Formierung mit Hilfe der beschriebenen Methode wohl herbeizuführen. Insbesondere wäre die Lösung der noch immer umstrittenen Frage, ob nur metallisches Barium oder nur Bariumsuboxyd oder aber beide gemeinsam auf den Glühkathoden von Oxydröhren vorhanden sind, bei entsprechender Versuchsanordnung und bei Verwendung von Oxydröhren mit absolut kohlenstofffreien Glühkathoden nicht ausgeschlossen. Zu diesem Zwecke müßte in einem Versuch das vorhandene Erdalkalimetall plus Erdalkalisuboxyd nach Seite 204 be-

stimmt und gleichzeitig ein Kontrollversuch gemäß Seite 198 dieser Arbeit durchgeführt werden. Die im Kontrollversuch gefundene Ammoniakmenge wäre bei absolut kohlenstofffreien Glühkathoden zur Gänze dem vorhandenen Erdalkalisuboxyd zuzuschreiben. Die Differenz der beiden Versuche ergibt daher die Menge des ursprünglich vorhanden gewesenen Erdalkalimetalls. Leider konnte ich diese überaus wichtigen und interessanten Untersuchungen infolge Unmöglichkeit der Beschaffung geeigneten und ausreichenden Untersuchungsmaterials nicht durchführen. So muß die Durchführung dieser Untersuchungen den Laboratorien der Röhrenindustrie überlassen bleiben, die ja aus jedem Fabrikationsstadium unbeschränkt Untersuchungsmaterial zur Verfügung hat. Es besteht kein Zweifel, daß diese Untersuchungen theoretisch und praktisch wertvolle Ergebnisse liefern werden.

Hier eröffnet sich der mikrochemischen Forschung ein ergiebiges Arbeitsfeld und es ist nur zu bedauern, daß infolge des hohen Preises des Untersuchungsmaterials, bzw. infolge der Unmöglichkeit der Beschaffung desselben aus den verschiedenen Zwischenstadien der Fabrikation (etwa unmittelbar nach dem Pumpen oder nach der Vergetterung der Röhren usw.) die außerhalb der Röhrenindustrie stehenden Forscher von der Mitarbeit auf diesem interessanten Spezialgebiet so gut wie ausgeschlossen sind.

Die im Vorstehenden gebrachten Ausführungen zeigen, daß die beschriebene Methode zum indirekten Nachweis von Erdalkalimetallen auf den Glühkathoden von Oxydröhren sowohl bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen, als auch insbesondere für technische Untersuchungen mit Vorteil Anwendung finden kann.

Z u s a m m e n f a s s u n g:

Es wird eine Mikromethode zum indirekten Nachweis von Erdalkalimetallen auf den Glühkathoden von Oxydröhren beschrieben und es werden Untersuchungsergebnisse an fabriksneuen Röhren verschiedener Provenienz angeführt, die mit Hilfe dieser Methode erhalten wurden. Es konnte gezeigt werden:

1. Die auf Oxydfäden vorhandenen Erdalkalimetalle sind mikrochemisch nachweisbar.

2. Die vorhandene Erdalkalimetallmenge übersteigt die einer bloß monomolekularen Schicht um einige Zehnerpotenzen.

3. Es besteht unzweifelhaft eine Beziehung zwischen nachgewiesener Erdalkalimetallmenge und angewendetem Herstellungsverfahren, sofern dieselbe eine gewisse Grenze übersteigt.

4. Die Feststellung von Erdalkalisuboxyd neben Erdalkalimetall ist unter bestimmten Bedingungen möglich.

NACHWEIS VON KADMIIUM ALS SELENID.

Von

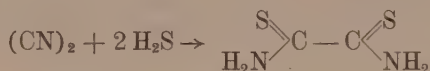
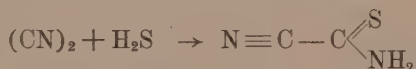
P. KRUMHOLZ und O. KRUH.

(Aus dem chemischen Laboratorium der Volkshochschule, Wien, XVI.

Vorstand Doz. Dr. F. FEIGL.)

(Eingelangt am 12. Februar 1935.)

Zum Nachweis des Kadmiums im Verlaufe des systematischen Analysenganges wird bekanntlich die Fällbarkeit von Kadmiumsulfid aus ammoniakalischer cyanidhaltiger Lösung verwendet. Diese Reaktion besitzt bei normaler Ausführung eine geringe Empfindlichkeit. Bei Anwesenheit von Kupfersalzen oder Oxydationsmitteln kann überdies bei der Kadmiumsulfidfällung aus cyankalischer Lösung eine Störung durch Bildung von Flaveanwasserstoff, bzw. Rubeanwasserstoff eintreten. Diese gelbgefärbten Verbindungen entstehen dadurch, daß das z. B. aus Kuprisalzen und Alkalicyanid gebildete Dicyan gemäß



mit Schwefelwasserstoff zu reagieren vermag; die hiebei auftretende Gelbfärbung oder Niederschlagsbildung kann dann eine Fällung von Kadmiumsulfid vortäuschen.

Es wurde deshalb versucht, an Stelle der Sulfidfällung die Fällung von Selenid zum Nachweis des Kadmiums zu verwenden. Kadmiumselenid, das gleichfalls aus ammoniakalischer, cyanidhaltiger Lösung durch Fällung mit Alkaliselenid entsteht, besitzt eine intensive rotbraune Farbe und es durfte deshalb erwartet werden, daß die Bildung des Selenids eine Erhöhung der Empfindlichkeit und Eindeutigkeit des Kadmiumnachweises gestatten würde. Die Verwendung reiner Alkaliselenidlösungen als Fällungsreagens

erwies sich untunlich, da solche Lösungen schon an der Luft sehr rasch unter Bildung von elementarem Selen oxydiert werden, welches im Alkaliselenid als Polyselenid gelöst bleibt und der Lösung eine dunkelbraune Farbe verleiht. Diese Polyselenidbildung kann aber leicht vermieden werden, wenn man der Selenidlösung Alkalicyanide zusetzt; es wird dann das als Polyselenid vorliegende Selen unter Bildung von Selenocyanid (z. B. KCNSe) verbraucht und es hinterbleibt eine lediglich schwach rotbraun gefärbte Lösung.

Auf Zusatz der cyanidhaltigen Alkaliselenidlösung zu einer ammoniakalischen Kadmiumlösung entsteht bei größeren Kadmiummengen in der Kälte eine orangegelbe Fällung, die bei Erwärmung eine rotbraune Farbe annimmt. Bei kleinen Kadmiummengen entsteht kein sichtbarer Niederschlag, sondern nur eine gelbe bis rotbraune Färbung durch feinverteiltes Kadmiumselenid. Wie F. FEIGL¹ gezeigt hat, lassen sich feinverteilte Niederschläge häufig durch Ausschütteln der Suspension mit Äther oder einem anderen mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel infolge Veränderung der Oberflächenspannung an der Grenzfläche Wasser-organisches Solvens anreichern und dadurch deutlicher sichtbar machen. Dieses Verfahren kann mit Vorteil auch beim Nachweis des Kadmiums als Selenid verwendet werden. Bemerkenswert ist, daß eine derartige Anreicherung von feinverteiltem Niederschlag nur dann zum Ziele führt, wenn die Lösung reichliche Mengen an Elektrolyten enthält. Offenbar wird der feindisperse Niederschlag erst durch Zusatz eines Elektrolyten so weit aggregiert, daß eine lokale Anreicherung durch Ausschüttelung möglich ist. Es empfiehlt sich daher, die Ausschüttelung stets mit einem Zusatz eines Neutralsalzes zu kombinieren.

1. Nachweis von Kadmium.

In einer Eprouvette von ca. 10 ccm Fassungsraum werden 2 ccm der ammoniakalischen, ammonsalzhaltigen Probelösung mit einem Tropfen einer 25%igen Kaliumcyanidlösung versetzt, zum Sieden erhitzt und 5 Tropfen der Reagenslösung (siehe unten) zugesetzt.

¹ Ztschr. analyt. Chem. **74**, 380 (1928); vgl. auch Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 2. Aufl. Leipzig 1935, S. 134.

Man kühlt die Eprouvette durch Einstellen in kaltes Wasser und schüttelt hierauf mit 1 ccm Äther gut durch. Nach der Trennung der Schichten erscheint an der Grenzfläche ein rotbraunes Häutchen von Kadmiumselenid, welches sich gegen einen weißen Hintergrund besonders deutlich abhebt.

Erfassungsgrenze: 2,5 γ Kadmium.

Grenzkonzentration: 1 : 800.000.

Reagenslösung: 1 g Natriumselenid wird in wenig heißem Wasser gelöst, auf 100 ccm verdünnt und eine konzentrierte Lösung von 0,5 g Kaliumcyanid zugefügt. Die filtrierte Lösung ist in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln einige Tage haltbar.

2. Nachweis von Kadmium neben Kupfer.

Kupfersalze lassen sich in gleicher Weise wie bei der Sulfidfällung auch gegen Selenid durch Überführung in komplexes Kuprocyanid maskieren. Bei Kupferkonzentrationen über 1% ist die komplexe Cyanidlösung schwach gelb gefärbt. Dies beeinträchtigt den Kadmiumnachweis in keiner Weise, wenn die Lösung nach Fällung des Kadmiumselenids, wie unter 1. beschrieben, mit Äther ausgeschüttelt wird.

2 ccm der ammoniakalischen, ammonsalzhaltigen Lösung werden zum Sieden erhitzt und tropfenweise mit 25%iger Kaliumcyanidlösung versetzt, bis die blaue Farbe des Kupferamminsalzes völlig verschwunden ist. Man fügt weitere 1—2 Tropfen der Cyanidlösung zu, kocht auf und versetzt mit 5 Tropfen der Reagenslösung. Nach Abkühlung wird mit Äther ausgeschüttelt.

Erfassungsgrenze: 4 γ Kadmium	} neben der 12.000fachen Menge
Grenzkonzentration: 1 : 500.000	

3. Nachweis von Kadmium neben Nickel und Kobalt.

Nickel- und Kobaltsalze können ebenso wie Kupfersalze gegen die Selenidfällung maskiert werden, wenn die Konzentration der Nickel- und Kobaltionen durch Überführung in die Cyanidkomplexe weitgehend verringert wird. Der Nachweis von Kadmium neben Nickel und Kobalt kann daher, wie unter 2. beschrieben, ausgeführt

werden. Der Kaliumcyanidzusatz wird so lange fortgesetzt, bis eine klare, gelbe Lösung der komplexen Cyanide entsteht. Die Eigenfarbe der komplexen Nickel- und vor allem Kobaltcyanide beeinträchtigt auch nach Ausschütteln mit Äther die Erkennung kleiner Kadmiummengen. Diese Störung, welche aber nur bei kleinen Kadmium- und großen Kobaltmengen zu beobachten ist, läßt sich auf folgende Weise beheben: Man unterschichtet die Ätherschichte mit Hilfe einer Kapillarpipette vorsichtig mit Wasser, wodurch der Äther samt dem Niederschlagshäutchen in die Höhe gehoben und der rotbraune Niederschlag dann deutlich an der Grenzfläche Äther-Wasser erkennbar wird.

Auf diese Weise können die folgenden Empfindlichkeitsdaten erreicht werden:

Erfassungsgrenze: 4 γ Kadmium	} neben der 5000fachen Menge Nickel. oder der 2500fachen Menge Kobalt.
Grenzkonzentration: 1 : 500.000	

3. Nachweis von Kadmium neben Zink.

Zinksalze können ebenso wie die oben erwähnten Begleitstoffe durch Überführung in komplexes Zinkcyanidion gegen Selenide maskiert werden. Da Zinkamminlösungen aber farblos sind, ist es nicht möglich, die zur Bildung des komplexen Zinkcyanides nötige Kaliumcyanidmenge auf einfache Weise festzustellen. Es empfiehlt sich daher, beim Nachweis des Kadmiums neben Zink in folgender Weise vorzugehen: "

Die Probe wird zunächst wie sub 1. behandelt. Auf Zusatz des Reagens entsteht eine graue Fällung von Zinkselenid, welche, je nach der Kadmiummenge, mehr oder weniger braun gefärbt ist. Man setzt nun so lange Kaliumcyanid zu, bis das Zinkselenid gelöst ist, kühlt ab und schüttelt mit Äther aus.

Erfassungsgrenze: 5 γ Kadmium	} neben der 5000fachen Menge Zink.
Grenzkonzentration: 1 : 400.000	

4. Nachweis von Kadmium neben Kupfer, Nickel, Kobalt und Zink.

2 ccm der ammoniakalischen, ammonsalzhaltigen Probelösung werden in der Siedehitze tropfenweise mit 25%iger Kaliumcyanidlösung versetzt, bis eine klare, gelbe Lösung entsteht. Man setzt

weiter 1—2 Tropfen Cyankali zu, kocht auf und versetzt mit 5 Tropfen Reagens. Eine bei größeren Zinkmengen auftretende Fällung von Zinkselenid wird durch tropfenweisen Zusatz von Kaliumcyanid in Lösung gebracht und die Lösung nach dem Erkalten ausgeäthert.

Grenzkonzentration: 1 : 400.000	}	neben der 2500fachen Menge Kupfer,
Erfassungsgrenze: 5 γ Kadmium		„ „ 2000fachen Menge Zink,
		„ „ 1000fachen Menge Kobalt und
		„ „ 1000fachen Menge Nickel.

Der vorstehend beschriebene Kadmiumnachweis dürfte vor den bisher üblichen Verfahren vornehmlich hinsichtlich der günstigen Grenzverhältnisse einige Vorteile besitzen. Bei entsprechender Dimensionierung des Reagensglases (ca. 1 ccm Fassungsraum) kann der Nachweis auch in Form einer Tropfenreaktion ausgeführt werden. Von einer Tüpfelreaktion auf Papier mußten wir absehen, da auf diese Weise weitaus weniger günstige Erfassungsgrenzen und Grenzkonzentrationen erreicht werden.

ZUR BESTIMMUNG DER JODZAHL NACH DER SCHNELLMETHODE.

Von

W. RUZICZKA.

(Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität in Graz.)

(Eingelangt am 2. März 1935.)

Eine Mikromethode zur Bestimmung der Jodzahl nach HANUŠ hat E. CHARGAFF¹ ausgearbeitet. Er verwendet Einwaagen von 0,010—0,020 g, arbeitet mit einer 0,05normalen Natriumthiosulfatlösung und hält im übrigen prinzipiell an der Arbeitsweise nach HANUŠ fest. Eine Mikromethode für die Methode von HÜBL rührt von R. WITOL² her. Dieser Autor stellt von einer größeren Fett-einwaage eine Stammlösung in Chloroform her und arbeitet mit aliquoten Teilen davon.

Die Jodzahl-schnellmethode von B. M. MARGOSCHES, W. HINNER und L. FRIEDMANN³, die B. M. MARGOSCHES in einer Monographie⁴ eingehend geschildert hat, zeichnet sich, wie auch lobende Urteile aus neuester Zeit bestätigen⁵, neben ihrer Verlässlichkeit besonders durch ihre rasche Durchführbarkeit und Billigkeit aus. Ihr Chemismus beruht bekanntlich auf der Hydrolyse des Jods nach der Gleichung: $J_2 + H_2O = HJO + HJ$ und Anlagerung der gebildeten unterjodigen Säure an die ungesättigte Bindung.

¹ HOPPE-SEYLER'S Ztschr. physiol. Chem. **199**, 222 (1931).

² Öl- und Fettind. (russ.: Masloboino-shirowoje Djelo) **10**, Nr. 7, 37—40. Juli 1934; C. 1935, I, 171.

³ Ztschr. angew. Chem. **37**, 334 (1924).

⁴ Die Jodzahl-schnellmethode und die Überjodzahl der Fette, Die chemische Analyse **25**, Verl. F. Enke, Stuttgart 1927.

⁵ H. MOHLER und H. BENZ, Mitt. Lebensmittelunters.-Hyg. **24**, 277 (1933). Zürich, chem. Lab. d. Stadt; C. **1933**, II, 3508. Siehe auch D. HOLDE, Kohlenwasserstofföle und Fette, Verl. J. Springer, Berlin 1933, 771. An fünfter Stelle erwähnt nach den Standardmethoden von HANUŠ, KAUFMANN, WIJS und HÜBL.

Es schien daher schon aus diesem Grunde sehr naheliegend, gerade diese Methode zur Ausarbeitung einer ausgesprochenen Mikrojodzahlbestimmungsmethode zu wählen, die mit ungefähr demselben Einwaagenintervall wie die PREGL'sche Elementaranalyse arbeiten und sowohl untereinander, als auch mit der Makroanalyse innerhalb der üblichen Fehlergrenzen übereinstimmende Werte ergeben sollte. Dazu kommt noch, daß eine Mikrojodzahlbestimmung in erster Linie für das Gebiet der physiologischen Chemie in Betracht kommt, wo häufig der Fall eintritt, daß die Jodzahl wertvolle Aufschlüsse geben kann, jedoch nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen. In diesen Fällen handelt es sich aber oft um wässrige Lösungen oder Suspensionen, weshalb hier die einzige wichtige in wässrigem Medium arbeitende Jodzahlbestimmungsmethode den Vorzug verdient. So konnte ich kürzlich⁶ zeigen, daß beispielsweise beim Harn neben der direkten Titration mit Jodkalijodlösung, etwa wie bei der Homogentisinsäurebestimmung von LIEB und LANYAR, von den in der Fettanalyse eingeführten Jodzahlbestimmungsmethoden eigentlich nur die Jodzahl-schnellmethode in Betracht kommt. Die Bezeichnung „Schnellmethode“, die MARGOSCHES seiner Methode beilegte, soll keineswegs die irrtümliche Ansicht wachrufen, daß diese Methode durch ihre schnelle Durchführbarkeit etwa ungenauer wäre, als die anderen Methoden. Ihre Übereinstimmung mit den Standardmethoden ist von den verschiedensten Seiten bestätigt worden, so daß ich es in meiner Arbeit für genügend hielt, meine Mikrowerte bloß mit Makrowerten der Schnellmethode zu vergleichen. Selbstverständlich lassen sich auf Grund meiner Einwaagenmethodik auch alle anderen Jodzahlbestimmungsmethoden zu einer analogen Mikrobestimmung heranziehen.

Eine sogenannte Halbmikroausführungsform der Jodzahl-schnellmethode haben bereits B. M. MARGOSCHES und E. NEUFELD⁷ ausgearbeitet. Als Mindesteinwaage wurde in diesem Falle 50 mg angegeben. Im späteren Verlauf der Jodzahlstudien haben B. M. MARGOSCHES und K. FUCHS⁸ gezeigt, daß man bei der Schnell-

⁶ W. RUZICZKA, Klinische Wochenschrift, 1935.

⁷ Chem.-Ztg. **50**, 210 (1926); B. M. MARGOSCHES, Chem. Analyse **25**, 91.

⁸ Ztschr. angew. Chem. **40**, 185 (1927).

methode in allen Fällen unabhängig von der Höhe der Jodzahl einheitliche Einwaagen (0,10—0,12 g bei der Makromethode) verwenden kann, bloß bei Rizinusöl seien etwas höhere Einwaagen zu empfehlen.

Bei der Ausarbeitung einer ausgesprochenen Mikromethodik arbeitete ich mit einer KUHLMANN'schen Mikrowaage, und zwar bei Ölen und Fetten folgendermaßen: In ein zylinderförmiges Gläschen von etwa 1 cm Durchmesser und 1,5 cm Höhe wird kaum mehr als bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe Öl oder Fett eingetragen. Besonderer Schutz vor Luftfeuchtigkeit erscheint wegen des geringen Dampfdruckes dabei nicht notwendig, auch sind die Substanzen als lufttrocken anzusehen. Während das gefüllte Gläschen auf die Mikrowaage gebracht wird, werden trockene 50 ccm-Glasstöpselflaschen von ungefähr 4 cm äußerem Durchmesser mit gutschließendem Stöpsel vorbereitet. Zur Bewerkstelligung der Einwaage hat man sich bereits einen Vorrat von sorgfältig zylindrisch zugeschnittenen Kapillaren von etwa 3,2 cm Länge und 1—1,5 mm äußerem Durchmesser glassplitterfrei hergestellt und in einem Gläschen verwahrt. Hat man das Gewicht des gefüllten Gläschens auf der Mikrowaage in üblicher Weise mit Schätzung der dritten Dezimalstelle in Milligrammen festgestellt, ergreift man behutsam eine Kapillare mit der Pinzette, taucht sie vorsichtig in das Gläschen auf der Waage, streift zart ab und wirft sie sofort in eine der vorbereiteten Stöpselflaschen. Man wägt nun zurück und kann so durch Differenzwägung in kürzester Zeit eine Serie von Einwaagen machen. Bei festen Fetten geht man genau so vor, entfernt jedoch zur Herausnahme der Kapillare das Gläschen vorsichtig von der Waagschale. Die Kapillare soll sofort am Boden der Flasche horizontal aufliegen, ja nicht mit der Einwaage nach oben an der Wandung haften bleiben. Ist die Einwaage zu hoch ausgefallen, taucht man bei der nächsten Einwaage mit der Kapillare nicht bis zum Boden des Gläschens oder füllt ein solches nicht so hoch an. Bei einiger Übung kann man so das Einwaagenintervall ziemlich genau wählen, es gegebenenfalls auch unterschreiten. Verfügt man bei einer Substanz, von der man die Jodzahl bestimmen will, nur über wenige Milligramme, so ist folgender Einwägevorgang zu empfehlen: man bringt auf die Schale der Mikrowaage zunächst ein Mikroskopie-deckgläschen, worauf man in die Kapillare Substanz aufnimmt

und diese dann mit der Substanz zum Deckgläschen auf die Waagschale bringt und abwägt. Eventuelle Substanzreste bleiben dann bei der Rückwägung auf dem Deckgläschen. Bei flüchtigen Substanzen mit höherem Dampfdruck ist selbstverständlich für jeden Fall Anwendung von Kapillaren, wie sie in der Mikroelementaranalyse nach PREGL üblich sind, geboten. Auf Grund meiner Erfahrungen braucht die Höhe der Einwaage in Übereinstimmung mit den von B. M. MARGOSCHES und K. FUCHS⁸ bei der Makromethode gemachten Erfahrungen unter den von mir gewählten Bedingungen nicht von der Höhe der Jodzahl abhängig gemacht werden. Sie schwanke etwa zwischen 5 und 10 mg, möge bei Rizinusöl und festen Fetten eher etwas höher sein, bei trocknenden Ölen eher niedriger.

Allgemein kann als Lösungsmittel absoluter Alkohol herangezogen werden, wobei sich vorsichtiges Erhitzen am Wasserbad nur bei Fettsäuren und Rizinusöl erübrigt, da diese auch in 96%igem Alkohol kalt löslich sind. Zur Vereinfachung zog ich jedoch bei Ölen nach B. M. MARGOSCHES, B. KRAKOWETZ und F. SCHNABEL⁹ Azeton als Lösungsmittel heran, wobei die Lösung schon in der Kälte erfolgt. Da ich bei der Mikroausführung der Jodzahl Schnellmethode jedoch zweckmäßig durchwegs 1 ccm Lösungsmittel verwende, ist es nach den leicht zu bestätigenden Angaben der genannten Autoren in diesem Falle notwendig, die Leerversuche auch bezüglich des Lösungsmittels vollkommen analog den Vollversuchen durchzuführen, da Azeton in geringerer Verdünnung mit Wasser minimal Jod verbraucht. Außerdem ist beim Lösen in der Kälte besonders darauf zu achten, daß die Lösung vollständig sei, vor allem die in der Flasche verbleibende Kapillare nicht eine ungleichmäßige Lösung verursache. Nach Zusatz von 1 ccm Azeton schwenke man daher vorsichtig um und lasse vor der Jodzahlbestimmung noch geraume Zeit (etwa 15 Minuten) stehen, damit man die sichere Gewähr einer vollständigen Lösung hat. Sonst stört die Kapillare bei der ganzen Jodzahlreaktion nicht. Selbstverständlich lassen sich auch andere Lösungsmittelkombinationen heranziehen, so etwa, wie es R. KLATT¹⁰ insbesondere für trocknende Öle empfohlen hat, Äther-Azeton oder Amylalkohol + absoluter Äthylalkohol.

⁹ Chem. Umschau d. Fette, Öle, Wachse und Harze **35**, 300 (1928).

¹⁰ Chem. Umschau d. Fette, Öle, Wachse und Harze **39**, 225 (1933).

Zu der in 1 ccm Lösungsmittel gut gelösten Substanz läßt man nun aus einer Pipette unter genauester Beobachtung gleichmäßiger Ausflußbedingungen 2 ccm $n/5$ alkoholischer Jodlösung zufließen, die genau so wie bei der Makrobestimmung durch Auflösen von in einer Achatschale fein pulverisiertem Jod in 96% igem Alkohol hergestellt wurde und säurefrei sein soll. Hat man zur Lösung des Fettes in absolutem Alkohol am Wasserbade erwärmt, läßt man vor dem Zusatz der Jodlösung kurz abkühlen. Nach kurzem Umschütteln fügt man 20 ccm destilliertes Wasser von Zimmertemperatur hinzu, schüttelt wieder durch und läßt 5 Minuten stehen. Die Rücktitration erfolgt mit $n/20$ Natriumthiosulfatlösung aus einer 10 ccm-Mikrobürette, die womöglich in Hundertstel ccm geteilt ist. Der Forderung E. CHARGAFFS¹¹, daß diese Bürette eine Schätzung von 0,002 ccm zulassen soll, ist zuzustimmen. Hat sich in größerem oder kleinerem Maße Jod abgeschieden, fügt man während der Titration vor dem Zusatz von Stärkelösung noch wenige Tropfen Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff hinzu. Wie bei der Makromethode läßt sich auch hier nach vollzogener Titration die bei der Jodzahlreaktion gebildete Jodwasserstoffsäure, die mit einigen konstitutionell begründeten Ausnahmen im Durchschnitt 50% des Gesamtjodverbrauches beträgt, jodometrisch bestimmen. Man fügt angenähert 1 ccm 3%ige Kaliumjodatlösung hinzu und titriert bloß bis zur ganz schwachen Blaufärbung aus, da die Lösung bei dieser Reaktion in charakteristischer Weise nachbläut.

Wie aus der Versuchsreihe ersichtlich ist, muß man auch bei der Mikrobestimmung der Jodzahl nach der Schnellmethode die Einwaage nicht von der Höhe der Jodzahl abhängig machen, kann also auch hier unter vereinheitlichten Bedingungen arbeiten. Das Einwaagenintervall von 5—10 mg, das ich empfehlen möchte, kann gegebenenfalls sogar über- oder unterschritten werden. Damit erscheint auch der Anwendungsbereich der Methode auf physiologisch-chemisches Gebiet erweitert. In gewissen Fällen, wie etwa bei Rizinusöl, wird wohl ein besonderes Augenmerk darauf zu richten sein, einen zu hohen Jodüberschuß zu vermeiden. Doch erhielt ich, wie aus der Versuchsreihe hervorgeht, auch in diesem Falle bei

¹¹ S. Fußnote 1 (Seite 215).

Anwendung des allgemein gültigen Einwaagenintervalls einen mit der Makromethode in brauchbarer Übereinstimmung stehenden Wert. Auch in den anderen zitierten Fällen ist, wie ersichtlich, die Übereinstimmung der Mikro- mit der Makromethode eine befriedigende, so daß die von mir ausgearbeitete Mikromethodik der Jodzahlschnellmethode wohl mit Vorteil zur Bestimmung von Jodzahlen Anwendung finden kann.

Versuchsreihe.

Versuchsmaterial	Einwaage	Jodverbrauch in ccm $n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Jodzahl	Säuremenge in % des Jodverbrauches
Ölsäure (technisch)	0,1080 gr	7,14	83,9	51,3
	7,600 mg	0,417	84,0	49,5
Olivenöl	0,1008 gr	6,69	84,2	51,6
	6,370 mg	0,424	84,6	48,2
Sesamöl	0,1073 gr	9,83	116,3	50,4
	6,308 mg	0,579	116,5	49,6
Mohnöl	0,0999 gr	10,85	137,8	51,4
	7,889 mg	0,859	136,9	51,0
Vigantol-Lebertran				
(E. Merck, Darmstadt)	0,0990 gr	12,14	155,6	50,6
	6,536 mg	0,798	155,1	48,2
Leinöl	0,1168 gr	15,55	169,0	49,9
	9,320 mg	1,247	169,8	49,7
Rizinusöl	0,1327 gr	9,38	89,7	61,3
	8,437 mg	0,593	89,2	59,3
Butter	0,1974 gr	4,34	27,8	49,5
	12,550 mg	0,266	26,9	48,7
Margarine	0,1970 gr	8,12	52,3	50,4
	9,680 mg	0,393	51,6	49,5
Schweineschmalz	0,1732 gr	7,98	58,5	50,6
	6,868 mg	0,314	58,1	50,1

Daß die Jodwasserstoffsäurewerte in Prozenten des Gesamtjodverbrauches bei der Mikromethode im allgemeinen niedriger sind als bei der Makromethode, muß als keine Tatsache von besonderer theoretischer Bedeutung angesehen werden. Dies ist wohl in der besonderen Empfindlichkeit dieser Reaktion begründet, wobei bei der direkten Säuretitration die wesentlich verschiedenen Volumsverhältnisse schon mit Rücksicht auf die atmosphärische Kohlensäure in die Waagschale fallen dürften.

Die Verbrauchswerte an Natriumthiosulfatlösung sind schon zum besseren Vergleich in der Versuchsreihe in beiden Fällen in ccm $n/10$ angegeben.

Zusammenfassung.

Auf Grund der Veröffentlichungen von B. M. MARGOSCHES und Mitarbeitern wurde eine zur Makromethode analoge Mikrojodzahl-schnellmethode geschaffen, die bei Anwendung einer vereinheitlichten Einwaage von 5—10 mg verlässliche Jodzahlwerte ergibt. Die Einwaage erfolgt mittels Glaskapillaren. Unter Anwendung von 1 ccm Lösungsmittel, 2 ccm $n/5$ alkoholischer Jodlösung und 20 ccm Wasser ist die Arbeitsweise ganz analog zur Makromethode. Die Jodtitration erfolgt mit $n/20$ Natriumthiosulfatlösung. Diese Mikromethode dürfte vor allem für physiologische Studien von Wert sein.

Für ihr stets förderndes Interesse bei der Durchführung meiner Arbeit bin ich insbesondere dem Chef des Institutes für medizinische Chemie der Universität Graz, Herrn Professor Dr. HANS LIEB und Herrn Privatdozent Dr. WILHELM HALDEN zu herzlichem Dank verpflichtet.

DIE BESTIMMUNG VON KLEINSTEN MENGEN BROMID NEBEN SEHR GROSSEN CHLORIDÜBERSCHÜSSEN.

Von

FRIEDRICH L. HAHN.

(Laboratoire de Chimie Générale, Sorbonne, Paris. Escuela Politécnica
Quito-Ecuador.)

(Eingelangt am 21. März 1935.)

Während die Bestimmung des Jodgehaltes physiologischer Substrate schon seit längerer Zeit als eine wichtige analytische Aufgabe gilt und die Verfahren, die zu ihrer Lösung führen als brauchbar und gut gesichert gelten, hat die entsprechende Bestimmung kleinster Brommengen erst vor kürzerer Zeit Beachtung gefunden. Unglückseliger Weise aber wurden zur Lösung dieser Aufgabe vielfach Verfahren verwendet¹, die einer ernsthaften chemischen Kritik in keiner Weise standhalten², obwohl sie sich scheinbar auf die Autorität von BUNSEN, FRESENIUS oder TREADWELL stützen. Und in der Tat hat sich das Problem seit jenen Arbeiten völlig verschoben: Damals galt es einige Milligramme Brom von ungefähr gleich großen Mengen Chlor zu trennen; man darf durchaus nicht ohne weiteres annehmen, daß ähnliche Verfahren auch dann noch brauchbare Ergebnisse liefern werden, wenn einige Mikrogramm Brom zu bestimmen sind und die Mengen Chlorid: Bromid im Untersuchungsmaterial sich etwa wie 1000:1 verhalten.

Eine Reihe von Autoren haben die Frage, ob eine Bromid-Bestimmung unter diesen Umständen möglich ist, experimentell zu entscheiden versucht, und glauben, Bedingungen gefunden zu haben, die zu einwandfreien Ergebnissen führen; es scheint jedoch hier ein Trugschluß vorzuliegen. Wenn es z. B. F. HARTNER³ in einer neuen, sehr sorgfältig durchgeführten Arbeit gelungen ist, regelmäßig die eingewogene Bromid-Menge vorzufinden, indem

¹ H. ZONDEK und A. BIER, *Klin. Wschr.* **11**, 633 (1932).

² *Biochem. Ztschr.* **207**, 418 (1929). — Kritik und Erwiderungen: *Klin. Wschr.* **11**, 1550 (1932); **12**, 390 (1933). *Mschr. Psychiatr.* **84**, 348 (1933).

³ F. HARTNER, *Ztschr. physiol. Chem.* **214**, 179 (1933).

er durch vorsichtige Oxydation mit Permanganat das Brom frei machte, es mit einem Kohlensäurestrom in Jodid-Lösung übertrieb und das Jod mit Thiosulfat maß, so beweisen diese Versuche durchaus noch nicht, daß eine wirkliche Abtrennung des Broms vom Chlor erfolgt ist; sie lassen ebenso gut die Deutung zu, daß er die Bedingungen (Zeitdauer, Temperatur, Geschwindigkeit des Gasstroms usw.) ermittelt hat, unter denen die übergegangene Menge Brom + Chlor gerade der angewandten Menge Bromid äquivalent ist, während doch noch ein merklicher Teil des Bromids in der Restlösung zurückbleibt.

Es schien mir richtiger, die grundlegenden Fragen nicht experimentell, sondern theoretisch rechnerisch zu prüfen, was an Hand der gut bekannten Gleichgewichtsbedingungen aller in Betracht kommenden Reaktionen durchaus möglich ist, also zu entscheiden: Angenommen, daß Mengen von 10–100 γ Bromid neben 10–100 mg Chlorid zu ermitteln sind, läßt es sich dann erreichen, daß 90, 95 oder 99% des vorhandenen Broms oxydativ frei gemacht und durch Kochen oder durch einen indifferenten Gasstrom aus der Lösung entfernt werden, ohne daß dabei Mengen an Chlor mit übergehen, die größenordnungsmäßig in die Nähe der zu bestimmenden Brom-Mengen kommen. Auf meine Veranlassung hat Herr Dr. med. S. GILDE⁴ diese Rechnungen unter Verwendung der bekannten Redox-Potentiale durchgeführt, und zwar in zwei Formen. Einmal wurde angenommen, daß zu der in Betracht kommenden Chlorid-Menge die zu bestimmende Brom-Menge frei zugegeben sei und nun durch Abtreiben freies Halogen aus der Lösung bis zu einem bestimmten Maße entfernt werde, und es wurde dabei berechnet, wie die Verteilung des Broms und des Chlors auf Ionen- und Molekülform an bestimmten Stadien des Prozesses ist. Hierbei ändert sich also andauernd das Redox-Potential der Lösung. Ein andermal wurde angenommen, daß das Gemisch Bromid-Chlorid durch Hinzufügen eines Redox-Puffers während der ganzen Dauer des Prozesses auf einem bestimmten Redoxpotentiale gehalten wird, wobei diese Berechnung für verschiedene in Betracht kommende Werte des Redoxpotentials durchgeführt wurde. Abb. 1 und 2 zeigen die Ergebnisse dieser Rechnung; es geht aus ihr hervor, daß, selbst wenn jeder experimentelle Fehler vermieden

⁴ S. GILDE, Annales de Chimie, im Druck.

wird, es unter keinerlei Bedingungen möglich ist, bei diesem Mischungsverhältnis das Brom praktisch vollständig abzutreiben, ohne zugleich Chlor mit ins Destillat zu bekommen, und es hat demnach nicht den geringsten Sinn, das Oxydationsmittel und die Bedingungen zu suchen, unter denen die „Trennung“ gelingt; es kann, wie wir es oben vermutet haben, immer nur möglich sein,

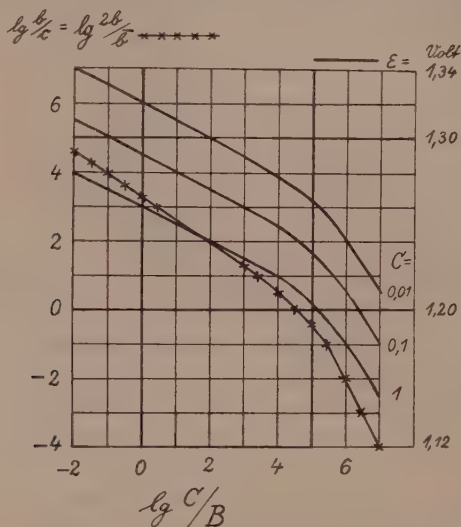


Abb. 1. Zustands-Diagramm von Lösungsgemischen aus Chlorid und freiem Brom.

B, b und $\bar{b}$ und C, c und $\bar{c}$ bezeichnen die Gesamtkonzentration, die Molekül-, und die Ionenkonzentration an Brom, bzw. an Chlor.

Damit die Trennung bis zu einer gewünschten Genauigkeit durchgeführt werden könne, muß am Endpunkt die Konzentration der Chlormoleküle noch merklich kleiner sein, als die der Brommoleküle ($\lg b/c > 0$), sonst geht Chlor mit dem Brom über, und es muß zugleich die Konzentration der Bromionen kleiner sein, als die der Moleküle ($\lg 2\bar{b}/\bar{c} > 0$), sonst ist ja das Brom nicht mehr flüchtig. (Die Quotienten $\bar{b}/c$ und $2\bar{b}/\bar{c}$ sind hier gleich, weil nach $2\text{Cl} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{Br}^-$ auf je 1 Chlormolekül 2 Bromionen entstehen; anders wird dies für die Trennung bei konstantem Potential, Abb. 2.)

Die Abbildung lehrt: Geht man von einem äquimolaren Gemisch aus ($\lg C/B = 0$), so kann man das Brom bis auf 0,1% abtreiben ($\lg C/B = 3$) und trotzdem überwiegen immer noch die Brommoleküle über die Chlormoleküle und über die Bromionen um mehr als das zehnfache. Das Brom destilliert vollständig und das Chlor bleibt vollständig im Rückstand. — Liegt aber zu Beginn das Chlorid in tausendfachem Überschuß vor ($\lg C/B = 3$), so wäre, bereits wenn 97% des Broms übergegangen sind, die Konzentration der Brommoleküle auf die der Chlormoleküle und der Bromionen abgesunken. Schon vor diesem

Punkte werden sich daher dem übergehenden Brom steigende Mengen an Chlor beimengen und nach ihm wird immer weniger Brom und immer mehr Chlor übergehen.

Praktisch kann man nicht, wie diese Betrachtung es voraussetzt, das Bromid durch eine gerade ausreichende Menge an Oxydationsmittel frei machen (das hieße ja, die zu bestimmende GröÙe bereits kennen), man muß vielmehr einen beliebigen Überschuß eines Oxydationsmittels geeigneten Potentials zusetzen; um dieses zu bestimmen, gibt die Abbildung ferner die Redoxpotentiale der verschiedenen Chlorid-Brom-Mischungen; man sieht, daß ein Potential von 1,20 Volt oder etwas mehr vermutlich für die Trennung am günstigsten sein wird. Hier knüpft Abb. 2 an.

(NB. Für die Rechnung wurden folgende Zahlenwerte verwendet: Normalpotentiale 1,37 und 1,07 Volt, statt 1,36 und 1,08 Volt, d. h. die Trennbarkeit der beiden Halogene erscheint in der Rechnung ein wenig besser, als sie tatsächlich ist. Für eine Potentialänderung von 30 Millivolt je Zehnerpotenz Konzentrationsänderung der Moleküle wird durch diese Abrundung die Rechnung außerordentlich einfach.)

die Operation gerade so zu führen, daß das übergehende Brom-Chlor-Gemisch 100% des vorhandenen Bromids äquivalent ist. Die Rechnung zeigt aber noch ein Weiteres, daß es nämlich gut möglich sein muß, durch Anwendung eines passenden Oxydationspuffers, wie z. B. $\text{Ti}^{\text{III}}/\text{Ti}^{\text{I}}$ -Salz, das gesamte Brom und etwa die gleiche Menge Chlor überzutreiben und in einer zweiten Destillation oder einfacher, indem man die Gase durch eine entsprechende Waschlösung streichen läßt, eine reinliche Trennung zu erhalten⁵.

Was hier für eine Trennung der Halogene durch Oxydation und Verflüchtigung des freien Broms aus der Lösung ausgeführt wurde, gilt naturgemäß auch für Freimachen des Broms und das Ausschütteln mit Hilfe von irgend einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, es sei denn, daß sich ein Lösungsmittel finden ließe, in dem Brom außerordentlich leicht, Chlor jedoch nur sehr schwer löslich ist. Ein solches Lösungsmittel ist nicht bekannt, und es scheint sehr unwahrscheinlich, daß es je aufgefunden wird. Dagegen sollte sich die unvollständige oxydative Trennung der beiden Halogene dadurch verbessern lassen, daß man das frei werdende Halogen auf ein Reagens einwirken läßt, das nicht wie Kaliumjodid gänzlich unspezifisch ist und mit Chlor genau so

⁵ Die Durchführung der vorliegenden Arbeit ist durch die Zeitumstände sehr behindert worden, und da es unsicher ist, wann ich sie werde fortsetzen können, veröffentliche ich diese Arbeitsanregung, ohne ihre Durchführbarkeit geprüft zu haben. Es scheint mir erforderlich, bei einem so wichtigen Problem zugleich mit der Kritik der bisher verwendeten Analysenverfahren wenigstens die Richtung aufzuweisen, in der man zuverlässigere wird suchen müssen.

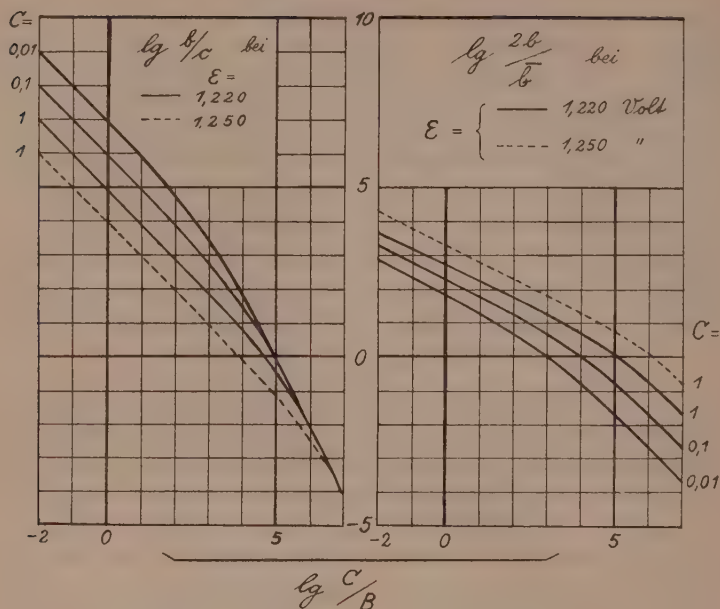


Abb. 2. Zustands-Diagramm von Chlorid-Bromid-Lösungen bei bestimmtem Redox-Potential.

Die Symbole sind dieselben wie in Abb. 1. — Es lassen sich leicht Bedingungen angeben, unter denen man ein ursprünglich äquimolares Gemisch mit einem Fehler von weniger als 0,1% trennen kann. In molarer Lösung und bei $\epsilon = 1,22$ Volt überwiegen die Brommoleküle am Endpunkt ($\lg C/B = 3$) um das 100fache die Chlormoleküle und um das 20fache die Bromionen. — Unmöglich dagegen ist es, die Trennung auch nur auf 1% genau auszuführen, wenn man von physiologischen Gemischen ausgeht (Anfangszustand $\lg C/B = 3$, Endzustand $\lg C/B = 5$). Entweder es wird $\lg 2b/b < 0$, das heißt, das noch vorhandene Brom ist im wesentlichen nicht mehr flüchtig, oder aber es wird $\lg b/c < 0$, das heißt, es geht mehr Chlor als Brom über. Und man sieht weiter, daß keine Änderung der Konzentration oder des Potentials dies bessern kann (das gleiche gilt für die Temperatur), da stets die beiden wichtigen Quotienten c/b und $2b/b$ in entgegengesetztem Sinne beeinflusst werden. Wer also bisher bei derartigen Mischungsverhältnissen stimmende „Brom“-Werte erhalten hat, kann stets nur die Bedingungen ermittelt haben, bei denen das übergehende Brom-Chlor-Gemisch 100% des vorhandenen Brom äquivalent war.

Man sieht aber weiter: Treibt man einmal aus konzentrierter Lösung bei $\epsilon = 1,25$ bis 1,30 Volt über, so muß das gesamte Brom und höchstens die gleiche Menge Chlor übergehen. Und trennt man nun das Destillat durch erneute Einwirkung eines derartigen Oxydationspuffers, so sollte alles Brom übergehen und alles Chlor zurückbleiben.

reagiert wie mit Brom, sondern das entweder mit Brom bedeutend rascher reagiert oder mit ihm andere Reaktionsprodukte gibt als mit Chlor, oder aber das diese beiden Eigenschaften gleichzeitig hat. Ein solches Reagens ist bekannt und ist zum qualitativen Nachweis von Bromid neben Chlorid bereits verwendet worden. Es ist das Fluorescein, das mit Brom sehr rasch rotes Tetra-bromfluorescein, mit Chlor nur wesentlich langsamer gelbliche gechlorte Produkte liefert^{6 7 8}. Ich habe zunächst versucht, diese Nachweismethode dadurch empfindlicher zu gestalten und zu einem kolorimetrischen Meßverfahren auszubauen, daß das Halogen durch Oxydationsmittel genau definierter Zusammensetzung frei gemacht und durch ein indifferentes Treibgas in eine Fluoresceinlösung bekannten Gehaltes übergetrieben wurde. Als Oxydationsmittel wurden Gemische von Kaliumpermanganat, Mangan(2)-Salz und Phosphorsäure verwendet, als Treibgas CCl_4 -Dampf wie bei dem von mir angegebenen Bestimmungsverfahren für Chlor entwickelnde Stoffe⁹; die Destillationsapparatur bestand aus einem kleinen Rundkölbchen mit einem eingeschliffenen Ableitungsrohr, das unmittelbar in einen kleinen absteigenden Kühler überging. Die übergelohende Halogen-Lösung wurde in gemessene Mengen einer Lösung von Fluorescein in Pyridin übergeleitet. Es gelang auf diese Weise, außerordentlich kleine Bromid-Gehalte im KCl zu erkennen und größere an einer mit bekannten Bromidmengen hergestellten Skala zu messen. Nach Beendigung des Versuchs enthält das Reagensglas zwei Schichten, eine obere wässrige und eine untere von Tetrachlorkohlenstoff; der Farbton beider Schichten variiert mit dem Bromgehalt.

Es ist zu beachten, daß Blindversuche, d. h. solche, bei denen eine Destillation von bromidfreiem KCl in dieser Weise durchgeführt wurde, sich im Farbton merklich von Röhrcchen unterscheiden, in denen die gleichen Mengen Fluorescein-Pyridin-Lösung, Tetrachlorkohlenstoff und Salzsäure gemischt wurden; es bilden sich eben bei diesem Vorgehen stets gewisse Mengen gechlorter

⁶ BAUBIGNY, C. r. **125**, 654 (1897).

⁷ R. LORENZ, E. GRAU und E. BERGHEIMER, Ztschr. anorg. Chem. **133**, 90 (1924).

⁸ FR. L. HAHN, C. r. **197**, 276 (1934).

⁹ B. **63**, 579 (1930).

Fluoresceine. Doch sind, wie erwähnt, die Färbungen genügend reproduzierbar, um eine gute Abschätzung unbekannter Bromidmengen zu gestatten. Es ist ferner zu beachten, daß es für diese Bestimmung nicht darauf ankommt, das Brom vom Chlor zu trennen, sondern wenn man höchste Empfindlichkeit des Bromid-Nachweises erreichen will, es geradezu erforderlich ist, die Bedingungen so zu wählen, daß mit dem Brom etwa die äquivalente Menge Chlor (oder etwas mehr) übergeht; nur dann wird gemäß $[Fl]H_4 + 2 Br_2 + 2 Cl_2 = [Fl]Br_4 + 4 HCl$ das Brom voll ausgenutzt.

Wenn wir später dieses Verfahren verlassen haben und darauf verzichten, es hier mit allen Einzelheiten zu beschreiben, so geschah dies nicht, weil es sich als unvorteilhaft erwiesen hatte, sondern weil es gelungen ist, ein noch wesentlich einfacheres Verfahren aufzufinden, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Reaktion als Reagensglasversuch in homogener Lösung vor sich geht. Das Verfahren beruht auf folgendem Gedanken: Es gibt chlorierende Stoffe, wie z. B. das Chloramid der p-Toluolsulfonsäure (Chloramin T, Aktivin), die in alkalischer Lösung durchaus beständig sind, dagegen mit steigender Konzentration der Wasserstoff-Ionen steigendes Chlorierungsvermögen annehmen. Wenn man die zu prüfende Lösung bei bestimmtem pH mit Fluorescein und einem solchen Agens versetzt, die Stoffe bestimmte Zeit aufeinander einwirken läßt und dann die Reaktion durch Alkalisieren der Lösung zum Stillstand bringt, dann sollte man erreichen können, daß in einer bromfreien Lösung die Fluoresceinfarbe unverändert bleibt oder höchstens durch kleine Mengen entstehender Chlorprodukte etwas von grün nach gelb verändert wird, während in bromidhaltigen Lösungen eine deutliche Verfärbung nach rot auftritt. Diese Voraussicht hat sich voll bewährt; diese Bromprobe übertrifft alle bisher bekannten weitaus an Empfindlichkeit und Sicherheit und eignet sich vorzüglich zum Messen kleiner und kleinster Bromidmengen bei Gegenwart eines außerordentlich großen Überschusses von Chlorid.

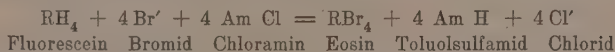
Erforderliche Lösungen: Fluorescein. Man löst 5 g reinstes Fluorescein (Reinigung nötigenfalls nach Note ⁷) in 5 ccm etwa 0,1 n-Natronlauge und verdünnt zum Liter; Gehalt $100 \gamma \cdot \text{cm}^{-3}$.

Pufferlösung: Man stellt je eine etwa normale Natronlauge und Essigsäure her und ermittelt das Äquivalenzverhältnis durch Titration mit Phenolphthalein. Zu der Hauptmenge der Natronlauge gibt man die äquivalente Menge Essigsäure und $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{9}$ dieser Menge als Überschuß; die entstehende Lösung hat ein ph von 5,6 bis 5,5. (Kleine Schwankungen dieses Wertes sind im allgemeinen ohne Bedeutung; ganz sicher geht man, wenn man grundsätzlich Analysen- und Vergleichslösung mit dem gleichen Puffer angesetzt¹⁰.)

Oxydans: Eine 0,01 bis 0,1 molare Lösung von Chloramin T.

Bremslösung: Etwa 5%ige Natronlauge, 0,5%ig an Natriumthiosulfat.

Verfahren: Pufferlösung kann der zu untersuchenden Lösung in beliebigen Mengen zugesetzt werden, vorausgesetzt nur, daß eine notwendige Mindestmenge überschritten wird; Fluorescein und Oxydans dagegen wird man in Mengen anzuwenden haben, die davon abhängen, ob kleinste Mengen Bromid qualitativ nachzuweisen sind oder annähernd quantitativ erfaßt werden sollen, oder ob größere Mengen Bromid kolorimetrisch zu bestimmen sind. Die untere Grenze eines mühelos durchzuführenden qualitativen Nachweises dürfte bei etwa 0,1 γ Brom in 1 ccm Lösung liegen, wobei 1 g KCl zugegen sein darf. Wenn man 3 Tropfen Puffer, 1 Tropfen Fluorescein, 1 Tropfen (0,01 molar) Oxydans zu der Lösung gibt und die Reaktion nach 1 bis 1½ Min. durch Zusatz von 1 Tropfen Bremslösung unterbricht, so kann man 0, 0,1, 0,2, 0,4, 0,8 und 2 γ Brom deutlich unterscheiden. Als Regel für die Messung größerer Bromid-Mengen gilt: man wähle die zuzusetzende Fluorescein-Menge so, daß etwa 5 bis 75% des vorhandenen Fluorescein bromiert werden, und die Menge Oxydans so, daß sie etwa der größten zu bestimmenden Brom-Menge dreifach äquivalent ist. Reaktionsgleichung:



Die Art und Weise, in der die kolorimetrische Vergleichung der

¹⁰ Man kann Puffer- und Fluorescein-Lösung vereinigen, indem man das Fluorescein in einer kleinen Menge der Natronlauge löst, dann den Rest Lauge und darauf die erforderliche Menge Essigsäure hinzufügt.

unbekannten Lösung mit bekannten Meßlösungen durchgeführt werden soll, hängt davon ab, welche Genauigkeit erfordert wird, wie groß die zur Verfügung stehenden Substanzmengen sind, und schließlich, bei welcher Art der Betrachtung der einzelne Beobachter die Unterschiede des Farbtöns am besten erkennt. Wir haben ganze Versuchsreihen durch einfaches Vergleichen von Reagensgläsern gegen einen weißen Hintergrund sogar bei künstlichem Licht (Metallfadenlampe ohne jedes Lichtfilter) durchgemessen und dabei mühelos die Analysenröhren in eine Stufenleiter folgender Gehalte einordnen können: 0, 2, 5 und nun weiter um 5 steigend bis 30 %. Dabei wurde jede einzelne Analysenlösung entweder gewertet: gleich einer Meßlösung, oder: gleich der Mitte zwischen 2 Meßlösungen, oder: nahe an einer, weit von der benachbarten Meßlösung; diese Schätzungen wurden ziffernmäßig mit $x = a$, mit $x = \frac{a + b}{2}$, oder mit $x = \frac{5a - b}{4}$ bzw. $x = \frac{3a - b}{4}$ angenommen (a und b sind die Gehalte der benachbarten Meßlösungen, im 3. Fall ist a die näher liegende. Hier gilt die erste Formel, wenn die Analyse mehr Brom aufweist als a, die zweite, wenn sie weniger enthält).

Da es zur Unterscheidung der Farbtöne stark darauf ankommt, ein geeignetes Gemisch von durchfallendem und auffallendem Licht in die Lösung zu bekommen, das die verschiedenartige Absorption und Fluoreszenz von Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt möglichst deutlich hervortreten läßt, muß man die geeignetsten Winkel für Lichteinfall und Beobachtungsrichtung durch Probieren ermitteln; man vertausche außerdem beim Beobachten mehrfach die zu vergleichenden Gläser, um zu prüfen, ob dabei die Farbunterschiede konstant bleiben. Man kann die einzelnen Stufen der Vergleichsskala noch enger zusammenlegen, wenn man bei Tageslicht beobachtet und eine einfach herzustellende Vorrichtung benutzt, die gleichmäßige Beleuchtung aller zu vergleichenden Röhren sichert; eine solche Vorrichtung ist in Abb. 3 skizziert.

Das beschriebene Verfahren setzt voraus, daß die zu messende Lösung durch Zusatz von Pufferlösung auf ein bekanntes pH gebracht werden kann. Es ist demnach zu erörtern, wie man zu verfahren hat, wenn stärker saure oder alkalische Lösungen vorliegen, z. B. Lösungen von Alkalischmelzen. Dies ist außerordent-

lich einfach, da das Umschlagsgebiet des Methylrots gerade im geeigneten p_H -Gebiet liegt und da dieser Indikator durch die chlorierende Wirkung des Analysengemisches völlig zerstört wird. Man versetzt die zu analysierende Lösung mit Methylrot und fügt Essigsäure oder Natronlauge hinzu, bis sie ungefähr den gleichen Farbton zeigt wie eine mit Methylrot und der Pufferlösung angesetzte Vergleichslösung. Selbstverständlich wird man, falls grö-

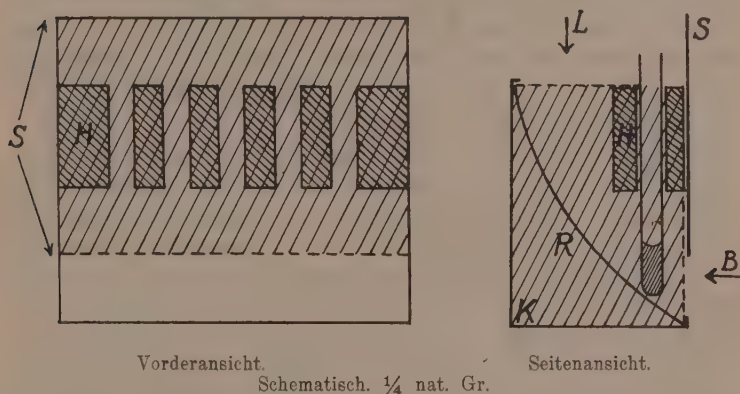


Abb. 3. Beobachtungsvorrichtung für Fluorescein-Eosin-Gemische.

„

Aus einem Holzkasten K sind Decke und Vorderwand entfernt, und es ist ein Holzblock H an den Seitenwänden so befestigt, daß der Kasten vorn und oben noch im wesentlichen offen bleibt. Der Holzblock trägt in gleichmäßigen Abständen zylindrische Bohrungen, in die Reagensröhren mit möglichst wenig Spielraum hineinpassen. Zwischen dem oberen und dem unteren Rand des Kastens ist als Reflektor R ein Stück weißer Karton eingepaßt, so daß er sich wie gezeichnet krümmt. Von L aus fällt Licht ein, von B aus wird beobachtet. Auf diese Weise wird die in den Gläsern enthaltene Lösung mit einem Gemisch von auf- und durchfallendem Licht beleuchtet, das kleine Unterschiede im Mischungsverhältnis besonders deutlich hervortreten läßt; dabei kann durch Neigen des Kastens um die hintere Kante (bei K) die geeignetste Beleuchtungsrichtung leicht ausprobiert werden. Der Schirm aus dunkler Pappe S bewirkt, daß der Meniskus der Lösung verdeckt ist und stets gleiche Schichthöhen beobachtet werden; zugleich verdeckt er die an den oberen Enden der zu vergleichenden Gläser angebrachten Bezeichnungen. Es war auf diese Weise möglich, Vergleichen ganzer Serien von bekannten und unbekannten Lösungen beliebig oft zu wiederholen (ein Beobachter stellte die Röhren ein, der andere schätzte ab; dann wurde gewechselt). Die Reproduzierbarkeit der Schätzungen war ausgezeichnet.

ßere Mengen Säure oder Alkali zu neutralisieren sind, zunächst eine stärkere Lösung verwenden und nach dem Umschlag mit verdünnterer zurück neutralisieren. Es genügt vollständig, wenn die entstehende Lösung annähernd den richtigen Farbton annimmt, da nun durch Zusatz von reichlichen Mengen Pufferlösung sie auf jeden Fall den richtigen p_H -Wert erhält.

Ammoniak stört und muß nötigenfalls durch Eindunsten mit Natronlauge entfernt werden, worauf weiter verfahren wird, wie beschrieben.

Aus den oben erwähnten Gründen soll noch ein weiteres Meßverfahren hier kurz geschildert werden, obwohl es vorläufig nur Näherungswerte liefert. Es erscheint durchaus möglich, daß sein Ausbau zu Präzisionsbestimmungen führen wird.

Wir haben versucht, das HEYROWSKY'sche polarimetrische Verfahren dadurch für die Bestimmung von Bromid in Chloridlösungen brauchbar zu machen, daß die Kathode großoberflächlich ausgebildet und die Tropf-Elektrode als Anode verwendet wurde; es zeigte sich, daß man zwar Einbuchtungen in der Spannungs-Stromstärken-Kurve erhält, daß aber das Verfahren bei weitem nicht empfindlich genug ist, die kleinen Bromgehalte zu erkennen, um die es sich in den physiologisch wichtigen Fällen handelt, geschweige denn sie zu messen. Dabei machten wir jedoch die unerwartete Beobachtung, daß eine Quecksilber-Kalomel-Elektrode auf kleine Bromidgehalte in der KCl-Lösung mit einer so außerordentlich starken Potentialverschiebung reagiert — bezogen auf eine gleich konzentrierte bromfreie Chloridlösung —, daß es möglich sein muß, mit Hilfe dieser Erscheinung kleine Bromidgehalte in Chloridlösungen zu messen. Da sich das Potential einer Kalomel-Elektrode gesetzmäßig auch mit der Konzentration der KCl-Lösung ändert, ist es selbstverständlich erforderlich, für die Bestimmung des Bromidgehaltes die Gesamtkonzentration an Halogenid zu kennen und auf einen bestimmten Betrag zu bringen; diese Bestimmung ist aber nach dem üblichen Verfahren mühelos mit einer solchen Genauigkeit durchzuführen, daß die Unsicherheit im Potentialwert, die etwa durch eine ungenaue Gehaltsbestimmung entstehen kann, außerordentlich viel kleiner ist als die Potentialänderungen, die durch mäßige Bromidgehalte der KCl-Lösung hervorgerufen werden. So weit das auf dieser Erschei-

nung beruhende Verfahren bis jetzt durchgeführt worden ist, liefert es in wenigen Minuten und mit außerordentlich kleinen Substanzmengen zum mindesten gute Näherungswerte für den Bromgehalt von KCl-Lösungen, wobei das Mischungsverhältnis zwischen etwa 0,1 und 50 Mol% liegen kann.

Versuchsanordnung. Als Bezugsselektrode haben wir stets eine Kalomel-Elektrode verwendet, deren Heber am äußeren Ende fein ausgezogen und mit einer KCl-Agar-Lösung gefüllt war; bei Nichtgebrauch tauchte der Heber in eine KCl-Lösung gleicher Konzentration ein. Für die Aufnahme der Analysenlösung und die Herstellung der Meß-Elektrode wurden zwei grundsätzlich verschiedene Verfahren erprobt.

a) Flüssigkeits-Elektrode. Etwa $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm Analysenlösung wurden in kleine Proberöhrchen gefüllt, an deren Boden ein Platindraht durchgeschmolzen war; dazu kamen einige Tropfen reines Quecksilber als Elektrode und ein Tropfen einer Phosphat-Pufferlösung¹¹ von etwa $p_H = 6$. Ferner wurde der Lösung 1 Tropfen einer 0,01-n-Lösung von Quecksilber(1)-perchlorat zugesetzt.

b) Draht-Elektrode. Eine Elektrode, die metallisches Quecksilber und Kalomel in inniger Mischung enthält und deutlich in ihrem Potential auf den Bromidgehalt von KCl-Lösungen anspricht, kann hergestellt werden, indem man einen Platindraht kathodisch in einer starken Sublimatlösung polarisiert. Der Draht wurde vorher schwach vergoldet und leicht geglüht; der Niederschlag haftete dann besser. Bei richtig gewählter Stromdichte ist er ganz feinkörnig und matt grau. Einen derartigen Draht kann man entweder in die zu messende Lösung eintauchen, oder man kann ihn zu einer Schleife biegen und die zu messende Lösung als Tropfen in dieser Schleife aufhängen¹². In beiden Fällen kommt man mit außerordentlich kleinen Flüssigkeitsmengen aus.

¹¹ Die Säurestufe der Lösung scheint ohne wesentlichen Einfluß auf den Effekt zu sein. Immerhin dürfte es sicherer sein, sie innerhalb jeder Versuchsreihe konstant zu halten. Es ist ferner ratsam, der Pufferlösung ein wenig Natriumhypophosphit zuzusetzen, da selbstverständlich Anwesenheit von Quecksilber(2)-Ionen die Potentialwerte fälscht. Fremde Neutralsalze stören nicht.

¹² Vgl. K. SCHWARZ, Mikrochemie XIII, 6 (1933).

Tabelle 1.

Ermittelung kleiner Bromidgehalte aus den Potentialwerten.

Vorhanden:	0,07	0,14	0,19	0,31	0,47	0,56	0,85	0,96	1,25	1,76	%Br'
Berechnet:	0,04	0,12	0,17	0,28	0,46	0,56	0,87	1,00	1,25	1,75	%Br'
Vorhanden:	0,18	0,37	0,55	0,84	1,06	1,21	1,42	1,64	1,82		%Br'
Berechnet:	0,23	0,43	0,58	0,99	1,17	1,39	1,47	1,72	1,81		%Br'

Durch Messung von Lösungen bekannten Bromid-Gehalts haben wir festgestellt: Bis zu etwa 2 Mol% Bromid in KCl (Gesamtkonzentration an Halogenen ca. 1 n) verlief die Änderung des Potentials ungefähr proportional dem Bromidgehalt. Zwischen 2 und 100% KCl verlief die Potentialänderung ungefähr proportional dem Logarithmus des %-Gehalts. Man wird also zweckmäßig für die Messung kleinerer Bromidgehalte und höherer zwei verschiedenartige Interpolationsverfahren oder zwei getrennte Eichkurven verwenden.

1. 0—2% Br. Man stellte eine Lösung aus reinstem KCl und eine Lösung von gleicher Gesamtkonzentration mit 2% Br her und aus diesen einige Probelösungen von dazwischen liegenden und bekannten Bromidgehalten. Nun wurden die Potentiale dieser Lösungen an einer Quecksilber-Elektrode (Flüssigkeitselektrode) gemessen und folgende Quotienten berechnet: $q = \frac{E_p - E_0}{E_2 - E_0}$, wobei die E-Werte sinngemäß die Potentiale von KCl-Lösungen mit 0, p und 2% Brom bedeuten. Die Kurve zwischen den zusammengehörigen Werten von p und q war soweit geradlinig, daß sie durch einiges Probieren mit der Formel $p = 1,8q + 0,2q^2$ angenähert werden konnte. Die Tabelle 1 gibt die Übereinstimmung zwischen den nach dieser Formel berechneten und den tatsächlich vorhandenen q-Werten.

2. Größere Bromid-Gehalte: In der gleichen Weise wurden eine reine KCl-Lösung, eine gleich konzentrierte reine Bromidlösung und Mischlösungen aus beiden gemessen. Man berechnete den Quotienten $Q = \frac{E_p - E_0}{E_{100} - E_0}$ und fand in entsprechender Weise für log p die empirische Formel:

$$\log p = 2,26 Q - 1,51 (Q - 0,584)^2$$

Wie oben erwähnt, ist das Verfahren noch nicht zu der Genauig-

keit gelangt, die man vermutlich mit ihm wird erreichen können. Es war beabsichtigt, folgende Versuche zur Auffindung, bzw. Ausschaltung möglicher Fehlerquellen vorzunehmen:

1. Anwendung von reinstem, im Hochvakuum destilliertem Quecksilber.

2. Genaueste Dosierung der Menge an Quecksilber(1)-perchlorat, die der Lösung zugesetzt wird.

3. Durchführung der Gehaltsbestimmung unbekannter Lösungen und Bestimmung des Bromidgehalts im gleichen Versuch: Es ist bekanntlich möglich, Chlorid oder Bromid an einer Quecksilber-Elektrode mit Hilfe von Quecksilber(1)-perchlorat potentiometrisch zu bestimmen¹³.

Das Umschlagspotential einer solchen Bestimmung kann nach den von mir entwickelten Methoden¹⁴ sehr genau ermittelt werden; da bei einer solchen Bestimmung unbedingt zunächst das Bromid und darauf das Chlorid gefällt wird, sollte dieses Umschlagspotential von der Zusammensetzung der Lösung unabhängig sein. Gerade umgekehrt muß nach dem, was wir oben ausgeführt haben, das Potential der Lösung in einem Zeitpunkt, an dem ihr eine außerordentlich kleine Menge Quecksilber(1)-salz zugesetzt ist, stark vom Bromidgehalt abhängen. Man sollte also erwarten, daß die Differenz zwischen den Anfangswerten des Potentials und seinem Umschlagswert, zusammen mit der Reagensmenge, die für die Bestimmung gebraucht wurde, ausreichen, um beide Unbekannten, Gesamtnormalität der titrierten Lösung und Mischungsverhältnis $\text{Br}' : \text{Cl}'$ zu bestimmen.

¹³ ERICH MÜLLER, Elektrometrische (potentiometrische) Maßanalyse. 5. Auflage (1932), S. 118.

¹⁴ FR. L. HAHN, Ztschr. analyt. Chem. 87, 263 (1932). Dasselbst sind die früheren Arbeiten zitiert.

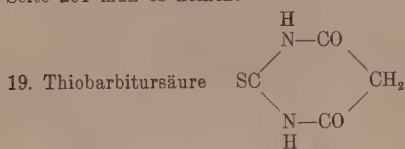
Berichtigung.

In der Arbeit von B. STEIGER (Mikrochemie XVI, 193 [1934]) sind zwei Formeln richtigzustellen.

Seite 196 muß es heißen:



Seite 201 muß es heißen:



SAMMELREFERAT.

VERWENDUNG VON KATALYSENREAKTIONEN IN DER QUALITATIVEN UND QUANTITATIVEN MIKROANALYSE.

Von

RICHARD LUCAS und FRIEDRICH GRASSNER.

(Aus dem Analytischen Laboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie-Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rh.)

(Eingelangt am 17. Januar 1935.)

Ein für die Mikroanalyse erstrebenswertes Ziel war und ist die Steigerung der Empfindlichkeit von Nachweisreaktionen und im besonderen die Auffindung solcher Reaktionen, die für bestimmte Kationen und Anionen spezifisch sind. Nach den bisherigen Erfahrungen kommen als spezifisch wirksame Reagenzien vornehmlich organische Verbindungen in Betracht, bei denen die Spezifität sich vielfach auf das Vorliegen bestimmter Atomgruppen zurückführen läßt. Diesbezüglich sei vor allem auf die Arbeiten von F. FEIGL verwiesen, von dem auch gezeigt worden ist, welche Bedeutung dem Reaktionsmilieu, vor allem der Anwesenheit von Komplexbildnern, für die Spezifität von Nachweisen zukommt. Ein lehrreiches Beispiel für ein spezifisch einstellbares Reagens ist das von HELMUT FISCHER¹ in die Mikroanalyse eingeführte Dithizon: dieses an sich nicht spezifische Reagens auf Schwermetalle kann bei Anwendung komplexbildender Stoffe wie Cyankalium, Jodkalium, Rhodankalium usw. weitgehend spezifisch eingestellt werden. Von großer Bedeutung für die Auffindung hochempfindlicher und vielfach auch spezifischer Reaktionen sind die sogenannten katalytischen Reaktionen. Zu diesen sollen hier auch die „induzierten“ Reaktionen gerechnet werden; bei beiden Reaktionen stellt die induzierte oder katalysierte Reaktion das Nachweismittel für den Induktor, bzw. für den Katalysator dar. Auch solche Reaktionen, bei denen von einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in-

¹ Ztschr. angew. Chem. 40, 685 (1934).

folge Komplexbildung Gebrauch gemacht wird (z. B. der Kieselsäure- und Phosphorsäurenachweis), sollen hier erwähnt werden. Reaktionen der genannten Arten, die seit den Zeiten F. W. DÖBEREINERS² mehr oder weniger im Methodenschatz der analytischen Chemie Eingang gefunden haben, werden neuerdings, vornehmlich dank den Pionierarbeiten von FR. FEIGL³ und seiner Schule, auch zur Lösung mikrochemischer Aufgaben in steigendem Maße und mit Erfolg benutzt.

Die folgende Abhandlung soll nun eine kurze Zusammenstellung der bisher bekannt gewordenen qualitativen und quantitativen Mikromethoden auf katalytischer Grundlage geben.

A. Qualitative Methoden.

1. **Wasserstoff.** Leitet man Wasserstoff oder ein wasserstoffhaltiges Gas durch ein Glasröhrchen in eine warme Natrium-molybdatlösung, so tritt keine Veränderung der farblosen Molybdatlösung ein; wird aber nach C. ZENGHELIS⁴ an Stelle des Glasrohres ein Platin- oder Palladiumröhrchen benutzt, so bildet sich Molybdänblau, indem der Wasserstoff an Platin oder Palladium in die atomare Form übergeführt wird und dann das Molybdat reduziert. Dieser Nachweis, der noch die Erfassung von 10 Gamma Wasserstoff gestattet, darf wohl zu den Katalysenreaktionen gerechnet werden. (Siehe auch unter Platinmetalle.)

2. **Wasserstoffperoxyd.** Mit der klassischen Methode von F. SCHÖNBEIN⁵, die darauf beruht, daß die in neutraler Lösung nur äußerst langsam verlaufende Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodkalium durch Eisensalzzusatz momentan unter Jodabscheidung vor sich geht, können noch kleine Wasserstoffperoxydmengen erkannt werden. Auch in saurer Lösung kann dieser katalytische Wasserstoffperoxydnachweis vorgenommen werden, wenn man nach J. TRAUBE⁶ die Wasserstoffperoxyd-Jodid-

² Vgl. dazu die Monographie von A. MITTASCH und E. THEIS: Von Davy und Döbereiner bis Deacon, Berlin 1932.

³ Vgl. hiezu FR. FEIGL: Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, Leipzig 1931 und die neue, 2. Aufl. von 1935.

⁴ Ztschr. analyt. Chem. **49**, 729 (1910).

⁵ Journ. prakt. Chem. **79**, 65 (1860).

⁶ B. **17**, 1062 (1884).

Reaktion durch den gleichzeitigen Zusatz eines Eisen- und Kupfersalzes auslöst. Dabei ist bemerkenswert, daß das Cu-Ion in saurer Lösung für sich allein die Reaktion nicht beeinflußt. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Methode von A. QUARTAROLI⁷ zum Nachweis kleinster Mengen von Wasserstoffperoxyd hingewiesen; sie beruht darauf, daß Kupferhydroxyd in wasserstoffperoxydhaltiger, alkalischer Lösung schneller dehydratisiert wird, als in einer wasserstoffperoxydfreien Lösung (Übergang der Niederschlagsfarbe von blau nach schwarz). 5 Gamma Wasserstoffperoxyd in 10 ccm Wasser sind auf diese Weise noch nachweisbar (siehe auch unter Magnesium, Nickel, Kobalt). Einen ähnlichen Nachweis für Spuren von Wasserstoffperoxyd (0,01 Gamma H_2O_2) beschreiben F. FEIGL⁸ und Mitarbeiter; er beruht auf dem Verschwinden der schwarzen Farbe höherer Nickeloxyde bei Berührung mit Wasserstoffperoxyd. J. BRODE⁹ verdanken wir eine eingehende Untersuchung über die Wirksamkeit von Metallsalzen auf die SCHÖNBEIN'sche Reaktion. So wird die Reaktion z. B. durch Molybdänsäure und Wolframsäure in saurer Lösung ausgelöst, wenn diese Stoffe im Verhältnis von 1 Mol in 31 Millionen Liter Wasser, bzw. von 1 Mol in 10 Millionen Liter Wasser vorhanden sind. Über die Zersetzung von Wasserstoffperoxyd durch kolloidales Platin nach G. BREDIG¹⁰ siehe unter Platinmetalle.

3. Schwefel. Die von F. RASCHIG¹¹ gemachte Beobachtung, daß Thiosulfat den Oxydationsvorgang von Stickstoffwasserstoffsäure durch Jod zu elementarem Stickstoff so beschleunigt, daß momentan Stickstoffentwicklung eintritt, wurde von L. METZ¹² auch bei Sulfiden und Polythionaten gemacht. F. FEIGL¹³ und Mitarbeiter haben diese Beobachtung zu einem sehr empfindlichen und ziemlich spezifischen Nachweis von Sulfid, Rhodanid und

⁷ Gazz. chim. Ital. 55, 264 (1925); C. 1925, II, 1581.

⁸ F. FEIGL, K. KLANFER und L. WEIDENFELD, Ztschr. analyt. Chem. 80, 5 (1929).

⁹ Ztschr. physikal. Chem. 37, 257 (1901).

¹⁰ Ztschr. physikal. Chem. 21, 258 (1899).

¹¹ B. 48, 2088 (1915).

¹² J. B. der Chem.-Techn. Reichsanstalt; V, 143 (1926); Ztschr. analyt. Chem. 76, 347 (1929).

¹³ Ztschr. analyt. Chem. 74, 369 (1928); Mikrochemie VII, 12 (1929).

Thiosulfat ausgestaltet. (Nachweisgrenze: 0,02 Gamma Na_2S , 1,5 Gamma KCNS und 0,15 Gamma $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in je 1 Tropfen Wasser.) Sulfit, Sulfat und freier Schwefel, auch Selenide und Telluride, sind ohne Einfluß auf die Reaktion. Mit ihr ist es z. B. möglich, in einem Mineral¹⁴, das in Form eines Striches auf einer Strichplatte vorliegt, Sulfide nachzuweisen. Auch in sogenannten Schwefelseigerungen können mittels der FEIGL'schen Reaktion nach M. NIESSNER¹⁵ Sulfideinschlüsse in einer geschliffenen Platte des betreffenden Metalles nachgewiesen werden. In Wasserproben lassen sich nach F. FEIGL und L. WEIDENFELD¹⁶ mit Hilfe der Jodazidreaktion Schwefelwasserstoff-Spuren nachweisen. Die Erfassungsgrenze liegt bei 0,053 Gamma $\text{H}_2\text{S}/10$ ccm (Methylenblaureaktion nur 2,5 Gamma/10 ccm).

Organische Sulfide, die eine $> \text{C}=\text{S}$ oder $-\text{C}-\text{SH}$ -Gruppe enthalten, reagieren mit Jodazid in derselben Weise wie Sulfide von Metallen; darauf gründet sich eine hübsche, von F. FEIGL, V. ANGER und O. FREHDEN¹⁷ angegebene Unterscheidungsreaktion von Schafwolle und Baumwolle. Schafwolle, die eine organische Schwefelverbindung mit einer mit Jodazid reaktionsfähigen SH-Gruppe enthält, bedeckt sich beim Behandeln mit Jodazid mit Stickstoffbläschen, während sich Baumwolle lediglich violett färbt. Auch für Fragen der Konstitutionsaufklärung organischer schwefelhaltiger Verbindungen, sowie zur Erkennung von Schwefelfarbstoffen eignet sich die Jodazidreaktion.

Schwefelkohlenstoff¹⁸ kann z. B. in Alkohol oder anderen organischen Solventien ebenfalls mit der Jodazidreaktion nachgewiesen werden; auch hier wirkt Schwefelkohlenstoff nicht als Reaktionsteilnehmer, sondern als ein typischer Katalysator durch intermediäre Bildung von Acidotrithiokohlensäure (Erfassungsgrenze: 0,14 Gamma CS_2 , entspr. einer Grenzkonzentration von 1 : 71.000).

Erwähnt sei hier noch ein von F. FEIGL und E. FRÄNKEL¹⁶ be-

¹⁴ F. FEIGL und H. LEITMEIER, Tschermaks Min. u. petr. Mitt. 40, 20 (1929).

¹⁵ Mikrochemie VIII, 121 (1930).

¹⁶ Mikrochemie, EMICH-Festschrift 1930, S. 132.

¹⁷ Mikrochemie XV, 1 (1934).

¹⁸ F. FEIGL und E. CHARGAFF, Ztschr. analyt. Chem. 74, 376 (1928).

schriebener Sulfid nachweis¹⁹, der auf einer induzierten Reaktion beruht. Schweflige Säure vermag infolge ihrer Autoxydation und dadurch bedingten Induktion aus Nickel(2)- Nickel(3)-Oxydhydrat zu bilden (Übergang der Niederschlagsfarbe von grün nach schwarz). In einem Tropfen einer Sulfidlösung lassen sich bei Verwendung eines geeigneten Apparates noch 0,4 Gamma SO_2 erkennen.

Unlösliche Sulfate, z. B. Erdalkalisulfate und Bleisulfat, können nach Versuchen von F. FEIGL, L. WEIDENFELD und L. BADIAN²⁰ nach Reduktion zu Sulfid mittels der oben erwähnten Jodazidreaktion erkannt werden. Auch in Flußsäure, Fluoriden²¹ und in Feinchemikalien²² lassen sich Spuren von Sulfat auf diese Weise nachweisen.

4. Chlor. A. QUARTAROLI²³ beschreibt eine Anwendung der negativen Katalyse bei der Bestimmung kleiner Mengen von Chlorat; dieser Nachweis beruht auf der durch Spuren von Chlorat verursachten Hemmung der Umsetzung zwischen Nitrat und Ameisensäure.

5. Jod. Einen katalytischen Jodwasserstoffnachweis, der zwar keine erhebliche praktische Bedeutung besitzt, der aber immerhin ein Modellbeispiel für eine Katalysen-Reaktion ist, geben F. FEIGL und E. FRÄNKEL²⁴ an. o-Nitranilin (und andere aromatische primäre Amine) kondensieren sich mit Brombenzol zu einem Diphenylderivat, wobei Bromwasserstoff frei wird. Jodkalium-(und Kupfer-)Zusatz beschleunigen diese an und für sich langsam verlaufende Reaktion, sodaß Spuren von Jodwasserstoff (0,05 Gamma J) an dem Auftreten von Bromwasserstoff erkannt werden können.

Die von E. B. SANDELL u. I. M. KOLTHOFF²⁵ angegebene Methode zum qualitativen (und quantitativen) Nachweis von Jod-

¹⁹ B. 65, 539 (1932).

²⁰ F. FEIGL, Qualitative Analyse usw. 2. Aufl. 1935. S. 313.

²¹ F. FEIGL (und L. WEIDENFELD), Qualitative Analyse usw. 2. Aufl. 1935. S. 451.

²² F. FEIGL (und L. BADIAN), Qualitative Analyse usw. 2. Aufl. 1935, S. 452.

²³ Ann. Chim. Appl. 24, 70 (1934).

²⁴ Ztschr. analyt. Chem. 91, 12 (1933).

²⁵ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 1426 (1934) (vgl. auch H. H. WILLARD und PHILENA YOUNG, ebenda 50, 1372 [1928]).

wasserstoffspuren beruht auf der starken Beschleunigung, die minimale Jodwasserstoffmengen auf die Umsetzung zwischen Cer(4)-Sulfat und arseniger Säure ausüben. Der Ablauf der Reaktion kann an dem Verschwinden der gelben Farbe der Ce(4)-Salzlösung erkannt werden; Erfassungsgrenze 0,05 Gamma KJ.

6. Fluor. Nach F. FEIGL und P. KRUMHOLZ²⁶ lassen sich Spuren von Fluor durch Überführung in Siliciumtetrafluorid und Verseifung dieses zu Kieselsäure nachweisen. Mit Ammonmolybdat bildet sich Silikomolybdänsäure, die Benzidin in essigsaurer Lösung zu einem blauen Farbstoff oxydiert und Molybdäntrioxyd zu Molybdänblau reduziert (Erfassungsgrenze: 1 Gamma F). Bei der Auslösung dieser Reaktion handelt es sich um eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch komplexe Bindung (Silikomolybdänsäure).

7. Phosphor. Die von F. FEIGL²⁷ angegebene Tüpfelreaktion auf Phosphorsäure, die sich auch für den Nachweis von Phosphorsäure in Mineralien und Gesteinen²⁸ und in Schlacken²⁹ verwenden läßt, beruht auf der Einwirkung der Phosphormolybdänsäure auf Benzidin; dabei tritt Blaufärbung durch Bildung von Benzidinblau und von Molybdänblau auf (Erfassungsgrenze: 1,25 bis 0,05 Gamma P_2O_5). Diese Reaktion entspricht in ihrem Mechanismus der bereits unter Fluor beschriebenen Kieselsäurereaktion.

8. Arsen. Die Reaktion von Arsensäure mit Molybdat und Benzidin verläuft in analoger, allerdings wesentlich langsamerer Weise wie die Kiesel- und Phosphorsäurereaktion; dadurch ist es möglich, kleine Mengen von Phosphorsäure (z. B. 1,5 Gamma) neben großen Mengen von Arsensäure (z. B. 1500 Gamma) zu erkennen³⁰.

9. Silicium. Über den Kieselsäurenachweis mittels Ammonmolybdat und Benzidin siehe unter Fluor. Dieser Nachweis ist so empfindlich, daß mit ihm die Spuren Kieselsäure noch erkennbar sind, die durch mehrstündiges Stehen von destilliertem Wasser

²⁶ Mikrochemie, EMICH-Festschrift 83 (1929).

²⁷ Ztschr. analyt. Chem. **61**, 454 (1922); **74**, 386 (1928); **77**, 299 (1929).

²⁸ H. LEITMEIER und F. FEIGL, Tschermin. petrogr. Mitt. **39**, 224 (1928).

²⁹ Ztschr. analyt. Chem. **74**, 388 (1928).

³⁰ F. FEIGL, Ztschr. analyt. Chem. **74**, 388 (1928).

in Glasgefäßen oder durch kurzes Kochen (1 Minute) von 10 ccm Wasser im Reagenzglas herausgelöst werden³¹.

10. **Stickstoff.** Einen katalytischen **Nitrat** nachweis, der allerdings nicht sehr empfindlich ist, beschreibt F. FEIGL³². Aus Zink und Schwefelsäure entbundener Wasserstoff wirkt auf Kaliumpermanganat nur langsam ein; setzt man aber Spuren von Nitrat hinzu, so wird durch den atomaren Wasserstoff Nitrat zu Nitrit reduziert, welches durch Permanganat unter Entfärbung dieses wieder zu Nitrat oxydiert wird; dieses wird dann durch den naszierenden Wasserstoff wieder zu Nitrit reduziert u. s. f.

11. **Magnesium.** Die oben beschriebene Reaktion von A. QUARTAROLI auf Wasserstoffperoxyd, die auf der Schwärzung von blauem Kupferoxydhydrat beruht, wird durch geringe Mengen von Magnesium, das in diesem Falle als negativer Katalysator wirkt, gehemmt³³. Darauf gründet sich ein mikrochemischer Nachweis von Magnesium. Für die Reaktion genügen die geringsten Mengen von Magnesium, wie sie z. B. aus praktisch unlöslichen Magnesiumverbindungen, metallischem Magnesium oder Magnesiumlegierungen in wässrige Lösung gehen; auch ein Nachweis von Magnesium in Regenwasser beruht auf dieser Reaktion.

12. **Kupfer.** Fr. L. HAHN und G. LEIMBACH³⁴ geben zur Erkennung kleinster Kupfermengen (0,02 Gamma Cu) einen mikrochemischen Nachweis an, der auf der durch Kupfer-Spuren bedingten katalytischen Beschleunigung der Reaktion zwischen Ferri-Rhodanid und Thiosulfat, bemerkbar an der Entfärbung der tiefroten Lösung, beruht. Zweiwertiges Mangan wird in alkalischer Lösung durch Hypobromit in siebenwertiges Mangan übergeführt, wenn Spuren von Kupfer, die katalytisch wirken, vorhanden sind; darauf beruht ein von K. M. FILIMONOWITSCH³⁵ angegebener mikrochemischer Kupfernachweis. Einen Nachweis von Kupferspuren mittels der oxydationskatalytischen Eigenschaft dieses Metalls gegenüber Mangan bei Gegenwart von Hypobromit gibt auch G. DENIGES³⁶ an.

³¹ F. FEIGL und P. KRUMHOLZ, B. 62, 1139 (1929).

³² Mikrochemie X, 301 (1931—32).

³³ Ann. Chim. Appl. 24, 70 (1934); C. 1934, II, 475.

³⁴ B. 55, 3070 (1922).

³⁵ Ukrain. chem. Journ. 5, 383 (1930); C. 1931, II, 1721.

³⁶ Bull. Trav. Soc. Pharm. 70, 179 (1932); C. 1933, I, 1326.

13. Silber. Nach F. FEIGL³⁷ wird die an und für sich sehr langsam verlaufende Reduktion von Kalomel durch Phenylhydrazin zu metallischem Quecksilber durch Silberspuren katalytisch außerordentlich beschleunigt; darauf beruht ein mikrochemischer Silbernachweis von FEIGL mit einer Erfassungsgrenze von 0,5 Gamma Ag/Ltr.

Fr. L. HAHN³⁸ weist in ähnlicher Weise Silberspuren durch die katalytische Beschleunigung nach, die Silber auf die Reduktion von Quecksilberchlorid zu Chlorür durch Hypophosphit ausübt.

Ein weiterer, von F. FEIGL u. E. FRÄNKEL³⁹ angegebener katalytischer Silbernachweis macht von der Fähigkeit der Silbersalze Gebrauch, Mn(3 u. 4)-Salze oder Cer(4)-Salze in salzsaurer Lösung unter Chlorentwicklung zu entfärben (Erfassungsgrenze: 0,48 Gamma Ag).

14. Quecksilber. Zinn(4)-Salze werden durch unterphosphorige Säure zu Zinn(2)-Salzen reduziert. Diese nur langsam und unvollständig verlaufende Reduktion wird nach B. S. EVANS⁴⁰ durch Quecksilber-(2)-Salz katalytisch beschleunigt, worauf sich ein von F. FEIGL und L. BADIAN⁴¹ angegebener mikrochemischer Quecksilbernachweis (0,1 Gamma Hg) gründet.

Die von E. SCHMIDT u. E. TORNOW⁴² angegebene Reaktion auf Quecksilber wurde von F. FEIGL u. L. BADIAN⁴¹ zu einem hochempfindlichen Quecksilbernachweis ausgestaltet (Erfassungsgrenze: 0,0001 Gamma Hg). Kleinste auf Aluminium elektrolytisch niedergeschlagene Quecksilbermengen bilden Aluminiumamalgam, das durch die Luftfeuchtigkeit rasch in mittels Alizarin nachweisbare Tonerde übergeführt wird. Das dabei wieder frei werdende Quecksilber, das wie ein Katalysator wirkt, bildet neuerdings wieder Amalgam, welches verwittert u. s. f.

15. Thallium. Thallium(1)-Salze geben mit Phosphormolybdänsäure gelbes Thallium(1)phosphormolybdat, das nach einer Untersuchung von N. S. POLUEKTOFF⁴³ mit starker Bromwasser-

³⁷ Mikrochemie X, 305 (1931).

³⁸ B. 65, 840 (1932).

³⁹ B. 65, 544 (1932).

⁴⁰ Analyst, 56, 177 (1931).

⁴¹ F. FEIGL, Qualitative Analyse usw. 2. Aufl. 1935. S. 154.

⁴² Chem.-Ztg. 56, 187, 206 (1932).

⁴³ C. 1934, I, 3240.

stoffsäure Molybdänblau (u. Thallium(3)bromid) bildet. Bei dieser Reaktion, die nach F. FEIGL noch den Nachweis von 0,13 Gamma Thallium gestattet, scheint es sich um eine Aktivierung des Phosphormolybdats durch Thallium zu handeln, da ersteres allein nur träge auf Bromwasserstoff wirkt.

16. Titan, Zirkon, Thor. Nach E. ABEL⁴⁴ verläuft die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Thiosulfat ohne Zusatz eines Katalysators gemäß der Gleichung $\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3'' + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{S}_4\text{O}_6'' + 2 \text{H}_2\text{O}$, dagegen bei Gegenwart von Molybdat gemäß $4 \text{H}_2\text{O}_2 + \text{S}_2\text{O}_3'' \rightarrow 2 \text{SO}_4'' + 2 \text{H}^+ + 3 \text{H}_2\text{O}$.



Nach Versuchen von F. FEIGL (mit F. DEUTSCH, E. FRÄNKEL u. F. HEYSNAR⁴⁵) wirken in gleicher Weise wie Molybdat Titan-, Zirkon- und Thorsalze (auch Salze des Wolframs und Vanadins, siehe dort), also Salze von Metallen, die zur Bildung von Perverbindungen befähigt sind. Zum Nachweis setzt man eine Blindprobe an, die sich nach 15 bis 20 Minuten durch Ausscheidung von Schwefel trübt, während die Versuchsprobe bereits nach 5 bis 8 Minuten durch Ausscheidung von Bariumsulfat trüb wird. Die hohe Empfindlichkeit dieses Nachweises zeigt folgende Zusammenstellung:

	Erfassungsgrenze in 4 ccm. Lösung	Grenzkonzentration
Titan	= 0,5 Gamma	1 : 8 Millionen
Zirkon	= 1,0 Gamma	1 : 4 Millionen
Thor	= 0,5 Gamma	1 : 8 Millionen

17. Wismut. Die für sich nur sehr langsam verlaufende Reduktion von Bleisalzen durch alkalische Stannitlösung wird, wie F. FEIGL u. P. KRUMHOLZ⁴⁶ gefunden haben, schon durch Spuren von Wismut außerordentlich beschleunigt; noch 0,01 Gamma Bi, entsprechend einer Grenzkonzentration von 1 : 5 Millionen, sind auf diese Weise nachweisbar.

H. K. BARRENSCHEEN und M. FREY⁴⁷ benützen diese empfindliche Reaktion zum Nachweis kleinster Wismutmengen im Harn.

⁴⁴ Ztschr. Elektrochem. **19**, 480 (1913).

⁴⁵ Ztschr. angew. Chem. **44**, 739 (1931); Mikrochemie **X**, 302 (1931—1932).

⁴⁶ B. **62**, 1138 (1929); vgl. auch K. HELLER, Mikrochemie **VIII**, 33, 1930 und C. J. VAN NIEUWENBURG, Mikrochemie **IX**, 199 (1931).

⁴⁷ Mikrochemie, PREGL-Festschrift 1929, S. 1.

18. Vanadin. Auf der erstmals von A. GUYARD⁴⁸ beobachteten Katalyse der Bildung von „Anilinschwarz“ aus Anilin durch Vanadinsalze haben N. A. TANANAEFF und G. A. PANTSCHENKO⁴⁹ einen Nachweis von Vanadinspuren aufgebaut, der sich auch für den Nachweis von Vanadin in Legierungen, Stählen und Mineralien benützen läßt (Erfassungsgrenze: 3 Gamma Vanadin).

Wie Titan-, Zirkon- und Thorsalze können auch Vanadinsalze Perverbindungen bilden, die auf die Umsetzung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat zu Sulfat katalytischen Einfluß haben (siehe unter Titan). Mittels dieser Reaktion lassen sich nach F. FEIGL und Mitarb.⁴⁵ in 4 ccm Lösung noch 1 Gamma Vanadin, entspr. 1:4 Millionen, nachweisen.

19. Chrom. Chrom(3)-Salze werden in saurer Lösung durch Erwärmung mit Alkalipersulfat zu Chromaten oxydiert. Silbersalze beschleunigen⁵⁰ die Reaktion dermaßen, daß bei Zimmertemperatur schon nach wenigen Minuten eine für die empfindliche Diphenylkarbazid-Reaktion hinreichende Menge Chromat gebildet ist. Diese von F. FEIGL⁵¹ angegebene Mikroreaktion auf Chrom gestattet noch den Nachweis von 0,8 Gamma Cr.

20. Molybdän, Wolfram. Nach E. ABEL⁴⁴ entsteht aus Wasserstoffsuperoxyd und Thiosulfat bei Anwesenheit von Molybdaten nicht Tetrathionat, sondern Sulfat. In gleicher Weise wie Molybdat wirkt nach F. FEIGL⁵² auch Wolframat, sowie auch andere Metallsalze, die zur Bildung von Perverbindungen befähigt sind, z. B. Titan-, Zirkon-, Thor- und Vanadin-Salze, ferner auch organische Persäuren und Phosphorsäure. An einer Trübung der Reaktionsflüssigkeit durch Bildung von Bariumsulfat lassen sich nach F. FEIGL⁵² in 4 ccm Lösung noch 1 Gamma Mo und 2 Gamma W nachweisen.

21. Mangan. Ein dem Chromnachweis (s. oben) entsprechender mikrochemischer Mangannachweis beruht auf der Oxydation von Manganosalz mittels Persulfat in saurer Lösung zu Per-

⁴⁸ C. 1876, 120.

⁴⁹ C. 1930, I, 412.

⁵⁰ F. IBBOTSON und R. HOWDEN, Chem. News 90, 320 (1904); C. 1905, I, 562.

⁵¹ Ztschr. angew. Chem. 44, 741 (1931).

⁵² Mikrochemie X, 303 (1931—1932).

manganat; als Katalysator dienen lösliche Silbersalze⁵³. Nach F. FEIGL⁵⁴ können noch 0,1 Gamma Mn (1:500 000) nachgewiesen werden.

In alkalischer Lösung kann Manganosalz mittels Alkalihypobromit zu Permanganat oxydiert werden, wenn man die Reaktion unter Erwärmen und Zusatz geringer Kupfermengen als Katalysator durchführt (die Reaktion entspricht dem von FILIMONOWITSCH beschriebenen katalytischen Kupfernachweis⁵⁵). F. FEIGL u. E. FRÄNKEL⁵⁵ konnten mittels der erwähnten Reaktion noch 2,5 Gamma Mangan (1:25 000) nachweisen.

Ein mikrochemischer Mangannachweis, bei dem das Mangan durch seine katalytische Wirkung erkannt wird, beruht auf folgender Grundlage: Manganosalz wird nach H. H. WILLARD und L. H. GREATHOUSE⁵⁶ in saurer Lösung durch Perjodat zu Permanganat oxydiert; dieses wirkt auf die sog. ARNOLD'sche Base unter Bildung eines blauen Farbstoffes ein. Dabei wird das Permanganat zu Manganosalz reduziert, das dann wieder durch Perjodat aufoxydiert wird usw. Nach Versuchen von F. FEIGL u. L. WEIDENFELD⁵⁷ sind noch äußerst geringe Manganmengen (0,001 Gamma Mangan, entspr. 1:50 Millionen) auf diese Weise nachweisbar.

22. Eisen. Eisenverbindungen spielen als Oxydationskatalysatoren, insbesondere in der belebten Natur, z. B. bei der Zellatmung⁵⁸, eine große Rolle. Auf der Wirkung von Eisenverbindungen als Oxydationskatalysatoren ist ein von F. FEIGL und Mitarb.⁵⁹ angegebener Eisennachweis aufgebaut. Bei Gegenwart von Ferro- oder Ferrisalzen entsteht aus Wasserstoffsuperoxyd und Polythionat Sulfat, das als Bariumsulfat nachgewiesen wird. Die Empfindlichkeit dieser Eisenreaktion entspricht etwa der des

⁵³ H. MARSHALL, Ztschr. analyt. Chem. 43, 418 (1904); Ztschr. physikal. Chem. 37, 255, 1901.

⁵⁴ F. FEIGL, Qualitative Analyse usw. 2. Aufl. 1935. S. 226.

⁵⁵ B. 65, 541 (1932); vgl. auch DUYK, C. 1908, I, 297.

⁵⁶ C. 1918, I, 476.

⁵⁷ F. FEIGL, Qualitative Analyse usw. 2. Aufl. 1935. S. 228.

⁵⁸ Vgl. dazu O. WARBURG, Das sauerstoffübertragende Ferment der Atmung, Nobelvortrag; Ztschr. angew. Chem. 45, 1, 1932.

⁵⁹ Ztschr. angew. Chem. 44, 739 (1931).

Rhodianidnachweises; sie gestattet auch den Nachweis von Polythionaten (mit Ausnahme von Dithionat).

23. Nickel, Kobalt. Frisch gefälltes Cuprihydroxyd verändert sich beim Stehenlassen, besonders in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd in zwei Stufen, die sich durch Dunklerwerden bis zur Schwärzung und nachfolgende Kontraktion des Niederschlages kennzeichnen. Diese Veränderung wird schon durch geringfügige Mengen von Nickel und Kobalt (auch Magnesium s. dort) gehemmt, sodaß A. QUARTAROLI⁶⁰ diese negative Katalyse als Nachweisreaktion für Nickel und Kobalt vorschlägt.

24. Platinmetalle. Auf die von G. BREDIG⁶¹ angegebene Reaktion der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd durch kolloidale Platinlösung sei hier hingewiesen; diese Zersetzung geht noch in einer Platinlösung, die $7 \cdot 10^{-7}$ Mol Platin enthält, vor sich.

Auf der von L. J. CURTMANN und P. ROTHBERG⁶² erkannten katalytischen Wirkung fein verteilter Platinmetalle durch die Verdichtung darin okkludierter Gase hat FR. L. HAHN⁶³ einen empfindlichen und spezifischen Nachweis von Platinmetallen aufgebaut, der sich auch in Form einer Tropfenreaktion anwenden läßt. Die Lösung der Platinmetalle wird auf einem Asbestpapierstreifen aufgetropft und dieser ausgeglüht. Auf die Stelle, welche die fein verteilten Platinmetalle enthält, läßt man aus einer Kapillare Wasserstoff aufströmen. Waren in dem Mikrotröpfchen (1 mm^3) 10^{-3} mg Pt enthalten, so entzündet sich der Wasserstoff; bei $8 \cdot 10^{-5}$ mg Pt glüht der Metallfleck hell auf, während er bei $4 \cdot 10^{-5}$ mg Pt schwach, aber noch deutlich glüht. Erfassungsgrenze: 0,04 Gamma Pt; 0,01 Gamma Pd; 0,18 Gamma Jr; 0,02 Gamma Rh. Erwähnt sei noch, daß der beschriebene Nachweis gegen Fremdstoffe auffällig unempfindlich ist. Während Eisen-, Uran-, Kupfer-, Molybdän-, Nickel- und Kobaltsalze, auch wenn sie in tausendfachem Überschuß vorhanden sind, den Nachweis nicht beeinträchtigen, lassen sich noch 0,07 Gamma Pt neben der 50fachen Menge Arsenik nachweisen.

⁶⁰ Ann. Chim. Appl. **24**, 70 (1934); C. 1934, II, 475.

⁶¹ Ztschr. physikal. Chem. **21**, 258 (1899).

⁶² Amer. chem. Soc. **33**, 718 (1911).

⁶³ Mikrochemie **VIII**, 77 (1930).

Auch durch induzierte Reduktion von Nickelsalzen lassen sich nach F. FEIGL und E. FRÄNKEL⁶⁴ kleinste Mengen von Platinmetallen nachweisen. Natriumhypophosphit wirkt auf Nickelsalzlösungen nur sehr langsam ein, wobei elementares Nickel (Nickelphosphidhaltig) abgeschieden wird. Spuren von Palladium (und anderen Platinmetallen) beschleunigen, wie C. PAAL und L. FRIEDERICI⁶⁵ zuerst beobachtet haben, diese Reaktion außerordentlich, so daß noch 0,0015 Gamma Pd⁶⁶ (entspr. 1:6 Milliarden) nachgewiesen werden können. Von anderen Platinmetallen wirken noch Platin, Osmium- und Rutheniumsalze (nicht Rhodiumsalze) in gleicher Weise wie Palladium, allerdings mit geringerer Empfindlichkeit (1,5 Gamma Pt; 0,5 Gamma Os und 0,05 Gamma Ru).

Platin und Palladium lassen sich auch nach F. FEIGL und P. KRUMHOLZ⁶⁷ durch Katalyse der Reduktion von Phosphormolybdänsäure zu Molybdänblau durch Kohlenoxyd nachweisen. Diese Reduktion durch Kohlenoxyd und Wasserstoff (siehe oben) verläuft sehr langsam, dagegen sehr rasch, wenn Palladiumsalze (0,025 Gamma Pd) und Platinsalze anwesend sind.

Osmium (und Ruthenium) können auch durch die aktivierende Wirkung, die diese Metalle auf Chloratlösungen ausüben, erkannt werden. Nach K. A. HOFMANN⁶⁸ werden Alkalichloratlösungen durch Zusatz von Osmiumtetroxyd oder Rutheniumhydroxyd derartig aktiviert, daß sie unter Reduktion zu Chlorid ihren Sauerstoff rasch abgeben und z. B. aus saurer Jodkaliumlösung Jod frei machen. Nach F. FEIGL und S. PICKHOLZ⁶⁹ können auf diese Weise noch 0,005 Gamma Osmiumtetroxyd erkannt werden.

25. Sonstige mikrochemische Nachweise auf katalytischer Grundlage. Einen katalytischen Nachweis der Blausäure beschreiben G. DENIGES⁷⁰. Die unmeßbar

⁶⁴ B. 65, 540 (1932).

⁶⁵ B. 65, 19 (1932).

⁶⁶ F. FEIGL (Qualitative Analyse usw. 1935) schreibt dazu, daß, soweit aus der Literatur ersichtlich, bisher eine katalytische Wirkung derart kleiner Stoffmengen mit chemischen Methoden noch nicht festgestellt worden ist.

⁶⁷ B. 63, 1917 (1930).

⁶⁸ B. 45, 3329 (1912).

⁶⁹ F. FEIGL, Qualitative Analyse usw. 2. Aufl. 1935. S. 204.

⁷⁰ Mikrochemie IV, 149 (1926).

langsam erfolgende Überführung von Alloxan durch Ammoniak in Oxaluramid und Dialursäure wird durch Blausäure katalysiert. Das entstandene Oxaluramid, das sich durch großes Kristallisationsvermögen und typische Kristalle auszeichnet, wird mikroskopisch nachgewiesen. DENIGES weist auf diese Weise noch 0,01 g HCN im Liter eines Kirschchlorbeerwassers nach.

Nach F. FEIGL⁷¹ ist auch der bekannte Nachweis von Blausäure durch die empfindliche Kupferacetat-Benzidin-Reaktion⁷² katalytischer Natur (Erfassungsgrenze: 0,25 Gamma CN).

Aus der großen Reihe der Enzyme, die als Biokatalysatoren bezeichnet und auch zum chemischen Nachweis verschiedener Stoffe⁷³ benützt werden, sei die *Urease*, das Ferment aus der Sojabohne, genannt, die Harnstoff unter Ammoniakabspaltung zersetzt und zum Nachweis (und zur Bestimmung) kleiner Mengen Harnstoff Verwendung findet.

B. Quantitative Methoden.

In der quantitativen mikrochemischen Analyse, sowohl der eigentlichen Mikroanalyse als auch der sog. Spurensuche⁷⁴, spielen katalytische Methoden eine große Rolle; außer den im folgenden beschriebenen Methoden dürften manche der unter A erwähnten qualitativen Mikromethoden sich wohl auch für quantitative Zwecke benützen lassen.

1. **Wasserstoff.** Über die katalytische Bestimmung von Wasserstoff in organischen Verbindungen mittels der organischen Mikro-Elementaranalyse, siehe unter Kohlenstoff.

Geringste Mengen von Wasserstoff, z. B. in Sauerstoff oder in Stickstoff (nach Zugabe kleiner Mengen von Sauerstoff), können mit dem automatischen Wärmetönungsautomat der BASF, jetzt

⁷¹ Mikrochemie X, 300 (1931—1932).

⁷² J. MOIR, Chem. News 102, 17 (1910); C. 1910, II, 688; F. FEIGL, Qualitative Analyse usw. 1931, S. 266.

⁷³ F. FEIGL (und O. FREHDEN), Qualitative Analyse usw. 2. Aufl. 1935. S. 422.

⁷⁴ Vgl. dazu F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, München 1926 (Vorwort).

IG., von P. GMELIN und H. SEIFERHELD⁷⁵, fortlaufend bestimmt werden. Das Prinzip dieser Meßmethode beruht auf der bei der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser an Platin auftretenden Wärmetönung, die mit Hilfe empfindlicher Thermoelemente gemessen und registriert wird. Über Einzelheiten des Apparates, der sich auch zur automatischen Bestimmung kleinster Mengen von Sauerstoff, Kohlenoxyd, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und organischen Substanzen in Gasen und Dämpfen verwenden läßt und in den Fabrikationsstätten der IG. vielfach benützt wird, siehe die erwähnte Literatur.

2. Wasser. Von einer negativen Katalyse kann man bei der Bestimmung kleinster Mengen von Wasser Gebrauch machen. Spuren von Wasser in absolutem Alkohol können durch die Verzögerung bestimmt werden, welche sie bei der katalytischen Veresterung von Carbonsäuren⁷⁶ oder bei der katalytischen Umsetzung des Diazoessigesters mit dem Alkohol unter dem Einfluß von Säuren bewirken⁷⁷.

Äußerst geringe Wasserspuren können z. B. in konzentrierter Schwefelsäure durch ihre stark verzögernde Wirkung auf die Zersetzung der Oxalsäure bestimmt werden⁷⁸.

3. Sauerstoff. Die von H. TER MEULEN und M. J. HESLINGA⁷⁹ angegebene Methode der Sauerstoff-Bestimmung in organischen Stoffen läßt sich auch als Mikro- oder Halbmikromethode ausführen. Sie beruht auf der katalytischen Hydrierung des Sauerstoffes der organischen Verbindung an Platinasbest zu Wasser, welches dann gewichtsanalytisch bestimmt wird. Neuerdings empfiehlt H. TER MEULEN⁸⁰ statt Platinasbest mit Thorium aktivierte Nickelkatalysatoren.

Geringste Mengen von Sauerstoff, z. B. in Wasserstoff oder in

⁷⁵ A. EUCKEN und M. JAKOB, Der Chemieingenieur: Physikalisch-chemische Analyse im Betriebe, Leipzig 1933, S. 337 ff.; vgl. dazu auch P. GMELIN, Ann. Phys. **76**, 198 (1925) und H. BRÜCKNER, Chem. Fabrik **1**, 406 (1928).

⁷⁶ H. GOLDSCHMIDT und E. SUNDE, B. **39**, 711 (1906).

⁷⁷ G. BREDIG und W. FRAENKEL, B. **39**, 1755 (1906).

⁷⁸ G. BREDIG, Ztschr. angew. Chem. **19**, 367 (1906); D. M. LICHTY, Journ. physik. Chem. **11**, 225 (1907).

⁷⁹ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, Leipzig 1927. Chem. Weekbl. **27**, 18 (1930).

⁸⁰ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **53**, 118 (1934); C. 1934, I, 3890.

Stickstoff, (nach Zugabe kleiner Mengen von Wasserstoff) lassen sich in dem oben unter Wasserstoff erwähnten automatischen Wärmetönungsapparat⁷⁵ der IG. bestimmen.

Um geringe Mengen von Sauerstoff (Luft), wie sie z. B. in Kesselspeisewässern sich befinden, zu bestimmen, verfährt G. DAMANY⁸¹ in folgender Weise: Das Gas wird durch leichtes Erwärmen des Wassers im Vakuum ausgetrieben, Wasserstoff zugegeben und der Sauerstoff in graduierter Bürette an einem glühenden Platindraht zu Wasser verbrannt; aus der Volumverminderung wird der Sauerstoffgehalt des Wassers errechnet.

4. Schwefel. Der organisch gebundene Schwefel, wie er in organischen Verbindungen, in Teeren, Ölen, Gasen usw. enthalten ist, kann mikroanalytisch auf zwei Arten bestimmt werden, entweder durch katalytische Hydrierung zu Schwefelwasserstoff oder katalytische Oxydation zu Schwefelsäure. Die Hydrierungsmethode von H. TER MEULEN und M. J. HESLINGA^{81 82}), die als Halbmikromethode mit 20 bis 30 mg Einwaage arbeitet, beruht auf der Überführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff durch Glühen im Wasserstoffstrom bei Gegenwart von fein verteiltem Platin als Platinasbest; der Schwefelwasserstoff wird jodometrisch oder kolorimetrisch bestimmt. Auch gewöhnlicher Asbest ohne Platinzusatz kann als Hydrierungskatalysator benützt werden. Dieselbe abgeänderte Methode benützen HARISH CHANDRA GOSWANI und PULIN BIHARI SARKAR⁸³ zu einem Mikroverfahren zur Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen; mittels der mikrojodometrischen Schwefelwasserstoffbestimmung soll noch die Bestimmung von 0,008 mg S möglich sein. Eine mikroanalytische Methode zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen, die auf einer katalytischen Hydrierung der Schwefelverbindungen an Nickel beruht, beschreibt S. HANAI⁸⁴.

Oxydationsmethoden: Eine Methode zur mikroanalytischen Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen durch katalytische Oxydation an Platin wurde von F. PREGL⁸⁵ (nach bereits

⁸¹ Chim. et Ind. **29**, Sond.-Nr. 6, 268 (1933).

⁸² Vgl. auch L. ORTHNER und L. REICHEL, Organ chem. Prakt., Berlin 1929.

⁸³ Journ. Indian. chem. Soc. **10**, 611 (1933); C. 1934, 2166.

⁸⁴ Bull. Inst. Physical. Chem. Res. (Abstr.) Tokyo, **1**, 86 (1928); C. 1929, I, 114.

⁸⁵ F. PREGL, Quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1917 und 1923.

1912 mit E. SCHWINGER unternommenen Versuchen) angegeben. Die Substanz wird im sog. Perlenrohr mit Sauerstoff an Platinfolie verbrannt und die entstandene Schwefelsäure maßanalytisch oder gravimetrisch bestimmt. Nach A. BENEDETTI-PICHLER⁸⁶ läßt sich die PREGL'sche Methode auch auf die Bestimmung des flüchtigen Schwefels in festen Brennstoffen anwenden; zur Bestimmung geringer Schwefelmengen in Ölen, Teeren, Benzin u. ä. wurde die PREGL'sche Methode von R. LUCAS und F. GRASSNER⁸⁷ in der Art modifiziert, daß man die Substanz im Wasserstoffstrom vergast, das Substanzdampf-Wasserstoff-Gemisch aus einer Kapillare im Sauerstoffstrom abbrennen läßt und die Gase dann im Perlenrohr über glühende Platinfolie leitet. Eine Kombination der ESCHKA- und der PREGL-Methode zur Bestimmung des Gesamtschwefels in Kohlen und dgl. wird als Halbmikromethode von H. MERTEN⁸⁸ angegeben. Auch der organische Schwefel in Gasen läßt sich im Perlenrohr bestimmen⁸⁹; Platinnetz als Katalysator benutzen F. MYLIUS und C. HÜTTNER⁹⁰ bei der Mikrobestimmung des Schwefels in Leuchtgas. Kleinste Mengen von Schwefelwasserstoff in Gasen lassen sich in dem automatischen Wärmetönungsapparat der IG.⁷⁵ in der Weise bestimmen, daß die bei der Verbrennung von Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure an Platin auftretende Wärmetönung mit Hilfe empfindlicher Thermoelemente gemessen und registriert wird. Schließlich seien noch einige Verbrennungsmethoden zur Bestimmung geringer Schwefelmengen in verschiedenen technischen Produkten genannt, bei denen poröse Stoffe zur Beschleunigung der Verbrennung benützt werden und die zu den katalytischen Methoden gerechnet werden können. STRACHE-LANT⁹¹ verwendet zur Schwefelbestimmung in Kohlen Tonstückchen, H. TER MEULEN⁷⁹ zur Schwefelbestimmung in Erdölen u. ä. Quarzstückchen und W. GROTE und H. KREKELER⁹² Jenaer Quarzfritten als Sauerstoffüberträger.

⁸⁶ Ztschr. analyt. Chem. **61**, 321 (1922).

⁸⁷ Mikrochemie **VI**, 116 (1928).

⁸⁸ Mikrochemie **VI**, 122 (1928).

⁸⁹ Siehe Anm. 87 und BERL-LUNGE, 8. Aufl., I, 751 (1931).

⁹⁰ B. **49**, 1428 (1916); Journ. f. Gas und Wasser **59**, 477 (1916).

⁹¹ Kohlenchemie, Leipzig 1934, S. 466.

⁹² Ztschr. angew. Chem. **46**, 106 (1933).

5. Selen. Analog der Mikro-Schwefelbestimmung nach F. PREGL und E. SCHWINGER⁸⁵ läßt sich auch Selen im Perlenrohr bestimmen; nach F. WREDE⁹³ wird die organische Selenverbindung im Sauerstoffstrom an Platin verbrannt und die entstandene selenige Säure maßanalytisch oder gravimetrisch über Selen bestimmt.

6. Halogene. Zur Mikro-Halogenbestimmung werden nach F. PREGL und E. SCHWINGER⁸⁵ organische Halogenverbindungen in analoger Weise wie Schwefelverbindungen im Perlenrohr an Platinfolie im Sauerstoff verbrannt; das Halogen wird über die Silberhalogenide gravimetrisch ermittelt.

Ein Zentigrammverfahren zur Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen gibt B. BOBRANSKI⁹⁴ an. Die Substanz wird im Sauerstoffstrom an Platin verbrannt; die entstandenen Halogenverbindungen werden an erhitztem Bariumkarbonat adsorbiert und schließlich die Halogene mit Hilfe von Adsorptionsindikatoren⁹⁵ argentometrisch bestimmt.

F. HÖLSCHER⁹⁶ beschreibt eine Halbmikromethode zur Halogenbestimmung nach PREGL; auch hier werden die Halogene anschließend mit Hilfe von Adsorptionsindikatoren bestimmt. Die oben unter Schwefel erwähnte Methode⁸⁷ der Bestimmung kleiner Schwefelmengen in Teeren, Ölen usw. läßt sich auch für die Bestimmung geringer Halogenmengen, z. B. Chlor in Teeren u. ä., benützen.

TH. LEIPERT und O. WATZLAWEK⁹⁷ bestimmen Brom in organischen Substanzen mikroanalytisch, indem die Substanz im Perlenrohr an Platin verbrannt, das freie Brom von Natronlauge gebunden, durch unterchlorige Säure zu Bromat oxydiert und dieses jodometrisch bestimmt wird.

Bei der mikroanalytischen Jodbestimmung (auch in biologischem Material) nach TH. LEIPERT⁹⁸ wird die Zersetzung der organi-

⁹³ Chem.-Ztg. **44**, 603 (1920); Ztschr. physiol. Chem. **109**, 272 (1920).

⁹⁴ Ztschr. analyt. Chem. **84**, 225 (1931); Roczniki Chemji **11**, 301 (1931); siehe auch Ztschr. analyt. Chem. **99**, 108 (1934).

⁹⁵ K. FAJANS, C. 1924, I, 503.

⁹⁶ Ztschr. analyt. Chem. **96**, 308 (1934); siehe auch Ztschr. analyt. Chem. **99**, 108 (1934).

⁹⁷ Ztschr. analyt. Chem. **98**, 113 (1934).

⁹⁸ Biochem. Ztschr. **261**, 436 (1933).

schen Substanz mit Chromschwefelsäure unter Zusatz von Ceri-sulfat als Oxydationsmittel ausgeführt (Jod geht dabei in nicht-flüchtige Jodsäure über, die nach Reduktion mit arseniger Säure als elementares Jod bestimmt wird).

Die von E. B. SANDELL und I. M. KOLTHOFF⁹⁹ angegebene chromometrische katalytische Methode zur quantitativen Mikrobestimmung von Jod wurde bereits im qualitativen Teil erwähnt. Zu den katalytischen Halogenbestimmungsmethoden kann auch die Bestimmungsmethode von Fluor in organischen Verbindungen nach W. BOCKEMÜLLER⁹⁹ gerechnet werden. Sie eignet sich auch, wie eigene Versuche ergeben haben, für Mikro-Fluorbestimmungen und beruht auf der Verbrennung der organischen Substanz in einem Platinröhrchen mit Luft (Sauerstoff); die entstandene Fluorwasserstoffsäure wird an gebranntem Kalk absorbiert.

H. TER MEULEN und M. J. HESLINGA⁷⁹ benützten zur Halbmikrobestimmung von Halogen in organischen Verbindungen bei der Verbrennungsmethode Eisenoxyd als Katalysator. Die von ihnen zuerst angegebene Hydriermethode wird von L. ORTHNER und L. REICHEL⁸² als Halbmikromethode in der Weise ausgeführt, daß die Dämpfe der Substanz mit Wasserstoff und Ammoniak über einen erhitzten Nickelkontakt geleitet werden, wobei das Halogen zu Halogenwasserstoff reduziert und in die entsprechende Ammoniumverbindung übergeführt wird.

7. Stickstoff. Die Bestimmung von Ammoniakspuren, z. B. in Stickstoff, kann (nach Zugabe geringer Mengen Sauerstoff) durch Verbrennung des Ammoniaks an Platin und Messung der dabei auftretenden Wärmetönung automatisch und fortlaufend in dem Wärmetönungsapparat der IG.⁷⁵ vorgenommen werden (s. unter Wasserstoff). Über die bei der bekannten Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL gebrauchten Katalysatoren hat bereits A. FRIEDRICH¹⁰⁰ ausführlich berichtet. Nach Untersuchungen von M. F. LAURO¹⁰¹ und J. RANEDO¹⁰² ist Selen als ein ausgezeichnete Katalysator bei der Kjeldahlisierung zu bezeichnen; er setzt z. B. die Verbrennungsdauer (gegenüber 4½ Std. ohne

⁹⁹ Ztschr. analyt. Chem. **91**, 81 (1933).

¹⁰⁰ Mikrochemie **XIII**, 94 ff. (1933).

¹⁰¹ Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **3**, 401 (1931).

¹⁰² Ann. Soc. Espan. Fisic. Quim. **31**, 195 (1933); C. 1933, I, 2983.

Katalysator) auf 15 bis 20 Minuten herab. Selen hat deshalb als Katalysator ausgedehnte Anwendung bei der Bestimmung kleiner Mengen von Stickstoff nach KJELDAHL in Kohlen¹⁰³, Mehlen¹⁰⁴, Ölen¹⁰⁵ u. ä. gefunden.

Die von H. TER MEULEN und M. J. HESLINGA⁷⁹ angegebene Halbmikromethode der Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen durch katalytische Hydrierung der Stickstoffverbindungen zu Ammoniak wird nach L. ORTHNER und L. REICHEL⁸² in folgender Weise ausgeführt. Die Substanz wird zur Erleichterung der Zersetzung mit feinverteiltem Nickel gemischt und ihre Dämpfe werden mit Wasserstoff über einen erhitzten Nickelkatalysator geleitet. Der gesamte Stickstoff wird durch Hydrierung in Ammoniak übergeführt, das durch Titration mit Säure bestimmt wird.

8. Kohlenstoff. a) Zur mikroanalytischen Kohlenstoff- (und Wasserstoff-) Bestimmung in organischen Substanzen verwendet FRITZ PREGL⁸⁵ als Verbrennungskatalysator Kupferoxyd in seinem mit Kupferoxyd-Bleichromat, Silberwolle und Bleisuperoxyd („Universalfüllung“) beschickten Verbrennungsröhrchen; diese Art der Rohrfüllung hat sich in jeder Beziehung bewährt¹⁰⁶, J. B. NIEDERL und J. R. MEADOW¹⁰⁷ bestimmen im PREGL'schen Verbrennungsröhrchen Kohlenwasserstoff und Wasserstoff in Bruchteilen eines Milligramms Substanz, wobei sie die Kohlen säurebestimmung nicht durch Absorption an Natronkalk, sondern gravimetrisch über Bariumkarbonat ($\text{BaCO}_3/\text{C} = 16,44$; hoher Umrechnungsfaktor) ausführen. (Erwähnt sei in diesem Zusammenhange die Mikromethode von J. LINDER¹⁰⁸, der nach PREGL-

¹⁰³ A. E. BEET, Fuel **11**, 196 (1932); C. 1932, II, 480; H. E. CROSSLEY, Journ. Soc. Chem. Ind. **51**, 237 (1932).

¹⁰⁴ H. C. MESSMAN, Cereal Chem. **9**, 357 (1932); C. 1932, II, 2755.

¹⁰⁵ R. A. BAXTER, R. E. HOWE und T. H. SCHULTZ, Ref. Brennstoffchemie **13**, 373 (1932).

¹⁰⁶ Vgl. dazu auch: A. MEIXNER und F. KRÖCKER, Erfahrungen der mikroanalytischen Praxis im Fabrikbetrieb, Mikrochemie **V**, 120 (1927); R. LUCAS und F. GRASSNER, Mikroanalyse und chemisch-technische Untersuchungsmethodik, Mikrochemie **VI**, 116 (1928); C. WEYGAND, Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung, Leipzig 1931; M. BOETIUS, Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen C-H-Bestimmung nach PREGL, Berlin 1931.

¹⁰⁷ Mikrochemie **IX**, 350 (1931).

¹⁰⁸ Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 (1925); Mikrochemie **X**, 321 (1931).

scher Anordnung verbrennt, Wasser aber durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Naphthyloxychlorphosphin, Kohlensäure mittels Barytlauge maßanalytisch bestimmt.)

Die halb- und vollautomatischen Halbmikromethoden von E. SUCHARDA und B. BOBRANSKI¹⁰⁹ und H. REIHLEN und E. WEINBRENNER¹¹⁰ benutzen als Kontaktsubstanzen mit Kupferoxyd und Bleichromat durchsetzten Bimsstein, bzw. eine gekörnte Mischung von Kupferoxyd, Bleichromat und Mangandioxyd. Zur Reinigung der für die Verbrennung nach PREGL benötigten Luft bzw. Sauerstoff schalten K. BÖCK und F. BEAUCOURT¹¹¹ einen katalytischen Reinigungsapparat, der mit Platinasbest beschickt ist, vor. Cerdioxyd auf Bimsstein, bzw. auf Asbest verwenden P. HAAS und F. RAPPAPORT¹¹² als Kontaktsubstanz, während A. FRIEDRICH¹¹³ in seiner Apparatur zur Mikro-C-H-Bestimmung Platinfolie benutzt. Ebenfalls Platinfolie dient bei der von C. FUNK¹¹⁴ angegebenen Mikro-Dennstedt-Methode als Katalysator; K. H. SLOTTA und J. MÜLLER¹¹⁵ benützen bei ihrer der Dennstedt-Methode nachgebildeten Halbmikromethode nach dem Kontaktverfahren Platinasbest als Katalysator. Von H. TER MEULEN und M. J. HESLINGA^{79 116 117} und L. ORTHNER und L. REICHEL⁸² wird für die Halbmikro-C-H-Bestimmung auf etwa 400° erhitztes Mangansuperoxyd als Katalysator verwendet.

Bei den Mikro-Verbrennungsmethoden zur Kohlenstoff-Bestimmung auf nassem Weg, bei denen die Substanz mit Chromschwefelsäure verascht wird, entsteht neben Kohlensäure auch Kohlenoxyd,

¹⁰⁹ Halbmikrometh. z. automat. Verbrenn. organ. Substanzen usw. Sammlung Vieweg 1929; vgl. auch F. CALVET und L. MOSQUERA, Ann. Soc. Espan. Fisic. Quim. **30**, 853 (1932).

¹¹⁰ Chem. Fabr. **7**, 63 (1934).

¹¹¹ Mikrochemie **VI**, 133 (1928).

¹¹² Mikrochemie **VII**, 327 (1929).

¹¹³ Mikrochemie **X**, 329 (1931); Ztschr. angew. Chem. **29**, 476 (1932).

¹¹⁴ Mikroanalyse nach der Mikro-Dennstedt-Meth., München 1925.

¹¹⁵ Chem. Fabr. **7**, 380 (1934).

¹¹⁶ Vgl. auch E. P. GRIFFING und C. L. ALSBERG, Journ. Amer. chem. Soc. **53**, 1037 (1931); PAUL L. KIRK und McCALLA, Mikrochemie **XII**, 87 (1932).

¹¹⁷ Vgl. auch G. KOMPPA und W. ROHRMANN, Chem. Fabrik **6**, 201 (1933); ANGELO CONTARDI und CESARE FERRI, Atti R. Accad. Sci. Torino **68**, 181 (1932—1933); C. 1934, 2165.

das durch Leiten mit Sauerstoff über erhitzte Katalysatoren, wie Platin, Kupferoxyd in Kohlensäure übergeführt wird (H. DIETERLE¹¹⁸, A. BOIVIN¹¹⁹, H. LIEB und H. G. KRAINICK¹²⁰, E. SCHADENDORFF und M. K. ZACHERL¹²¹).

Zur Spurensuche organischer Kohlenstoffverbindungen in der Luft wird diese nach E. NEUKIRCH¹²² an Kupferoxyd im PREGL-Röhrchen verbrannt; die entstandene Kohlensäure wird durch flüssige Luft ausgefroren und manometrisch bestimmt. Bei seiner Methode zur ununterbrochenen Bestimmung von Benzindämpfen in der Luft benützt A. P. MATWEJEW¹²³ als Verbrennungskontakt Platin und bestimmt die entstandene Kohlensäure durch Leitfähigkeitstitation. Mit dem bereits oben erwähnten Wärmetönungsapparat der IG.⁷⁵ lassen sich Benzin-, Benzol- und Ätherdämpfe in der Luft automatisch und fortlaufend bestimmen; als Kontakt dient auf Tonröhrchen aufgebranntes Platin. Ein Anzeige-Apparat für Benzindampf-Spuren in der Luft der Standard Oil Comp. von WILLIAMS und JOHNSON¹²⁴ arbeitet in der Weise, daß die Luft am Platinnetz katalytisch verbrannt wird; die dabei auftretende Änderung des Widerstandes des erhitzten Platins, die mit einer Brückenschaltung gemessen wird, ist ein Maß für den Benzindampfgehalt der Luft.

b) Zur katalytischen Bestimmung von Kohlenoxydspuren in Gasen kann entweder die katalytische Verbrennung des Kohlenoxyds zu Kohlensäure oder die katalytische Reduktion mit Wasserstoff zu Methan benützt werden. Über die Oxydationskatalysatoren (Silber-, Kupfer-, Kobaltoxyd, Mangandioxyd) hat H. J. PIETERS¹²⁵ eingehende Versuche angestellt. Silberoxyd und Mangandioxyd wirken bereits bei Zimmertemperatur, Kupferoxyd auf Quarz¹²⁶ bei 150°. Die entstandene Kohlensäure wird inter-

¹¹⁸ Arch. Pharmaz. **262**, 35 (1924); C. 1924, II, 1014.

¹¹⁹ C. r. **187**, 1076 (1928).

¹²⁰ Mikrochemie **IX**, 367 (1931).

¹²¹ Mikrochemie **X**, 99 (1931).

¹²² Mikrochemie, EMICH-Festschr. 197 (1930).

¹²³ A. P. MATWEJEW, J. B. PRONIN und O. I. FROST, Journ. angew. Chem. (russ.) **3**, 1223 (1930); C. 1931, I, 2367.

¹²⁴ Ref. SCHMITT, Brennstoffchemie **10**, 463 (1929).

¹²⁵ Ztschr. analyt. Chem. **85**, 113 (1931).

¹²⁶ A. SCHMIDT, Ztschr. angew. Chem. **44**, 152 (1931).

ferometrisch oder titrimetrisch bestimmt. (Letztere Methode eignet sich auch zur fortlaufenden Kohlenoxyd-Bestimmung mittels einer Leitfähigkeitsmethode¹²⁷.) Für die Bestimmung von Kohlenoxydspuren in Luft u. ä. sind auch eine Reihe automatischer Apparate konstruiert worden; einige beruhen auf der katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds an Metallkatalysatoren zu Kohlensäure und Messung der dabei auftretenden Wärmetönung¹²⁸. Der Kohlenoxydmesser des Bureau of Mines, USA., enthält als Katalysator körnigen Hopcalit ($\text{CuO} + \text{MnO}_2$), hat einen Meßbereich von 0 bis 0,1 Vol.% CO und läßt noch den Nachweis von 0,0004-Vol.% CO in Luft zu. Der DRÄGER'sche Kohlenoxyd-Messer¹²⁹ arbeitet ebenfalls mit Hopcalit und hat bei einer Empfindlichkeit von 0,002 Vol.% CO in Luft einen Meßbereich von 0 bis 1 Vol.% CO. Auf Tonröhrchen aufgebrauntes Platin wird in dem IG-Wärmetönungs-Apparat⁷⁵, der außer den bereits oben erwähnten Verwendungsgebieten auch für die Bestimmung von Kohlenoxyd benutzt wird, verwendet. Der Meßbereich liegt zwischen 0 bis 0,5 Vol.% CO. Der Apparat gestattet den Nachweis von ca. 0,01 Vol.% CO in Luft; als automatischer Kohlenoxydmelder¹³⁰ weist er noch 0,01 Vol.% CO nach und alarmiert bei 0,1 Vol.% CO. Der Kohlenoxydmesser von SIEMENS und HALSKE nach G. STAMPE¹³¹ enthält als Katalysator einen elektrisch geheizten Platin-Iridiumdraht, an dem das zu untersuchende Gasgemisch mit konstanter Geschwindigkeit vorbeiströmt; die Änderung des elektrischen Widerstandes des Drahtes ist ein Maß für den Kohlenoxydgehalt des betreffenden Gases (Meßbereich 0 bis 4 Vol.% CO; Empfindlichkeit 0,04 Vol.% CO). Durch katalytische Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan kann Kohlenoxyd in wasserstoffhaltigen Gasen durch Überleiten über auf 250° erhitztes Nickel bestimmt werden (H. A. J. PIETERS¹³²).

¹²⁷ E. K. RIDEAL und H. S. TAYLOR, *Analyst* **44**, 89 (1919).

¹²⁸ Über die einzelnen Apparate vgl. A. EUCKEN und M. JAKOB, *Der Chemieingenieur: Physikalisch-chemische Analyse im Betriebe*, Leipzig 1933, S. 328 ff.

¹²⁹ *Chem. Fabrik* **16**, 189 (1931); vgl. auch H. WINKELMANN, *Zbl. Gewerbehyg. Unfallverhütg.* **21** (N. F. 11), 16 (1934).

¹³⁰ *Ztschr. f. Meßtechnik* **7**, 39 (1931).

¹³¹ *Ztschr. f. Meßtechnik* **6**, 267 (1930).

¹³² *Ztschr. analyt. Chem.* **85**, 55 (1931).

E. C. WHITE¹³³ benützt die katalytische Reduktion von Kohlenoxyd zu Methan zur automatischen Bestimmung von Kohlenoxyd in Gasgemischen durch Messung der bei dieser Reaktion auftretenden Wärmetönung.

9. Kupfer. Einige der oben im qualitativen Teil erwähnten katalytischen Nachweismethoden lassen sich auch für die quantitative Bestimmung von Kupferspuren verwenden. Die von F. L. HAHN und G. LEIMBACH³⁴ angegebene qualitative Methode, die auf der katalytischen Beschleunigung der Reaktion zwischen Ferri-Rhodänid und Thiosulfat, erkennbar an der Entfärbung der tiefroten Lösung durch Kupferspuren beruht, kann auch zur quantitativen Bestimmung von Kupferspuren benützt werden¹³⁴. H. BAINES¹³⁵ bestimmt mittels einer Stoppuhr-Methode Kupferspuren (bis zu 0,0005% Cu) in Silbernitrat für photographische Zwecke; diese Methode beruht, wie auch die von F. PAVELKA und H. MORTH¹³⁶ angegebene, auf der HAHN-LEIMBACH'schen Reaktion. Auf eine neuere Arbeit von F. L. HAHN (mit VOELKEL)¹³⁷, die sich mit der quantitativen Bestimmung kleinster Kupfermengen nach der HAHN-LEIMBACH'schen Methode befaßt, sei hier hingewiesen.

Eine kolorimetrische Kupfer-Bestimmung ist mit der von G. DENIGES³⁶ (s. a. K. M. FILIMONOWITSCH³⁵) angegebenen Reaktion möglich. Man macht dabei von den oxydationskatalytischen Eigenschaften des Kupfers gegenüber Mangan bei Gegenwart von Hypobromit Gebrauch.

Die von O. WARBURG¹³⁸ angegebene Methode zur Bestimmung geringer Kupfermengen durch volumetrische Messung der Autoxydationsbeschleunigung von Cystein ist nach K. GAD ANDRESEN und B. NIELSEN¹³⁹ nicht brauchbar.

10. Silber. Wie oben erwähnt, weist F. L. HAHN³⁸ Silberspuren durch ihre katalytische Beschleunigung auf die Reduktion

¹³³ E. J. du Pont de Nemours et Co.; A. P. 1, 908, 202 (9. 5. 33).

¹³⁴ F. L. HAHN, Festschrift physikal. Verein, Frankfurt a. M. 1924, S. 26.

¹³⁵ Chem. Ind. 48, 302 (1929); Ztschr. analyt. Chem. 84, 208 (1931).

¹³⁶ Mikrochemie XIII, 305 (1933).

¹³⁷ Mikrochemie XIV, 280 (1934).

¹³⁸ C. 1927, II, 1987.

¹³⁹ Biochem. Ztschr. 261, 22 (1933).

von Quecksilberchlorid zu Kalomel nach. Mit Hilfe eines Nephelometers (Photozelle) dürfte sich dieser hochempfindliche Silbernachweis (0,1 Gamma Ag/Ltr) auch zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ausgestalten lassen.

11. M a n g a n. Die von H. MARSHALL⁵³ gefundene Beschleunigung, die Silbersalze auf die Oxydation von Manganosalzen zu Permanganat mittels Persulfat ausüben, wird in der Wasseruntersuchung zur kolorimetrischen Manganbestimmung nach J. TILLMANS^{140, 141} benutzt.

12. S o n s t i g e q u a n t i t a t i v e M e t h o d e n a u f k a t a l y t i s c h e r G r u n d l a g e. Die zuerst von J. MOIR⁷² angegebene Reaktion des Blausäure-Nachweises mittels Kupferacetat-Benzidin läßt sich auch zur quantitativen Bestimmung geringster Blausäuremengen in Luft verwenden (W. DECKERT¹⁴²).

Mikroharnstoffbestimmungen im Harn u. ä. lassen sich durch Überführung des Harnstoffs in Ammoniak mittels des Fermentes der Sojabohne, U r e a s e, ausführen (L. PINCUSSEN¹⁴³).

Der im Vorstehenden gegebene Überblick zeigt die bereits recht ausgedehnte Verwendung von Katalysenreaktionen in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse. Zweifellos wird dieses Gebiet, besonders bei der qualitativen Mikroanalyse, noch weiter ausgebaut werden; denn „gerade von katalysierten Reaktionen werden wir“ — wie FEIGL in der zweiten Auflage seines Buches über die qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen schreibt — „ganz besonders unbeirrbar Nachweismöglichkeiten erwarten dürfen, da es ja im Wesen der Wirksamkeit von Katalysatoren liegt, daß sie nicht nur in kleinen Mengen, sondern auch spezifisch wirken.“

¹⁴⁰ Ztschr. analyt. Chem. **61**, 302 (1922).

¹⁴¹ S. a. H. FREUND, Leitfaden der kolorimetrischen Methoden, Wetzlar 1928.

¹⁴² Ztschr. Desinfekt. **22**, 81 (1930); C. 1930, I, 1833.

¹⁴³ Mikromethodik, Leipzig 1925.

MITTEILUNGEN ÜBER VORTRÄGE MIKROCHEMISCHEN INHALTES ETC.

MICROCHEMICAL CLUB LONDON.

The second Annual General Meeting of the Microchemical Club of Great Britain took place at the London School of Hygiene and Tropical Medicine on Saturday March 16th at 10.30 a.m. Professor H. V. A. BRISCOE was in the Chair. The following Officers were elected for 1935-36.

Hon. Treasurer & Librarian Dr. L. H. N. COOPER (Plymouth)

Hon. Secretary Dr. S. J. FOLLEY (Reading).

Vacancies on the committee were filled by the election of Miss. I. H. HADFIELD and Dr. J. R. P. O'BRIEN.

At the third Ordinary Meeting which followed immediately upon the Annual General Meeting the following papers were read.

MICRO VOLUMETRIC ESTIMATION OF SULPHUR IN PRESENCE OF HALOGENS AND NITROGEN.

By D. T. GIBSON and T. H. CAULFIELD.

Sulphur and halogen in organic compounds may be simultaneously estimated micro-volumetrically by collecting the products of combustion in standard alkali, and titrating the excess. Mercuric oxycyanide is then added and halogen determined by titration with N/100 H_2SO_4 using methylene blue-methyl orange.



The end point is much more easily observed than with ferric thiocyanate (cf. COWIE and GIBSON, *Analyst*, 1934, 699, pp. 388, 391).

FRIEDRICH's method (*Mikrochemie*, PREGL Festschrift 1929) for micro volumetric determination of Sulphur in presence of Nitrogen was found to be unreliable. Much better results were obtained by precipitation of the sulphate with a known excess of Barium Chloride, and precipitating the excess with potassium chromate. The mixed precipitates were filtered and the chromate determined by liberating Iodine from KI. 3—5 mg. of substance were used on the average. The estimation requires less than three hours. Twenty four substances were analysed.

The results were within 2% of the theoretical values.

A MODIFICATION OF THE KING AND ARMSTRONG METHOD FOR ESTIMATION OF PHOSPHATASE.

By S. J. FOLLEY.

Disodium monophenyl phosphate has been used by KING and ARMSTRONG (Can. Med. Assoc. Journ. 1934, 31, 376.) as a substrate for the clinical determination of blood phosphatase. The reaction mixture is buffered to p_H 8.9 with sodium diethyl barbiturate and the phosphatase activity measured by the amount of phenol liberated in 30 minutes at 37° , the phenol being estimated colorimetrically by means of the reagent of FOLIN and CIOCALTEU.

For accurate determinations of the phosphatase activities of small amounts (1 c. c.) of tissue extracts, a modified method based on the following considerations has been evolved.

1) It is considered preferable to carry out the determinations at the optimum p_H which is p_H 10.0. Glycine buffer is used to maintain this p_H .

2) Glycine has been found to intensify the blue colour produced when a solution containing phenol and the reagent of FOLIN and CIOCALTEU is made alkaline. The colorimetric standard must therefore contain an appropriate amount of glycine.

3) The blue colour develops slowly at room temperature. Heating hastens the rate of development, but at higher temperatures a white precipitate, which interferes with colorimetry, is formed. If the solution is held at 37° for 45 minutes about 98% of the colour is developed and the precipitate does not appear.

4) The final blue colour intensity depends on the alkalinity of the solution which must be carefully controlled.

It should be noted that many samples of "pure" Li_2SO_4 which is used in the preparation of the phenol reagent contain traces of an impurity which reduces the accuracy of the determinations.

THE COLORIMETRIC DETERMINATION OF MINUTE AMOUNTS OF MERCURY IN ORGANIC MATTER.

By N. STRAFFORD and P. F. WYATT.

The method was designed primarily for the determination of mercury on seeds treated with mercurial disinfectants.

The organic matter (5 grams) is destroyed by hot sulphuric acid to which is slowly added perhydrol, mercury in the evolved vapours being retained by scrubbing with (1) sodium hydroxyde solution, (2) hydrogen sulphide solution containing a little precipitated copper sulphide and paper pulp. After diluting, most of the remaining hydrogen peroxyde is decomposed by boiling. The solution is mixed with that from the first trap, and the p_H value adjusted to about 4 by addition of ammonia.

Any residual peroxide is destroyed by potassium permanganate, the contents

of the second trap added, and the mercury precipitated as sulphide. The isolated mercury and copper sulphides are decomposed by heating with sulphuric and nitric acids. Since colorimetric determination of mercury by p-dimethylaminobenzalrhodanine cannot be effected in presence of sulphates, the mercury and copper are next isolated by electrolysis. The metals are dissolved in nitric acid and the colorimetric determination carried out after diluting this to N/20. The coloured complex is in colloidal suspension, and the maximum permissible concentration of the mercury in the test and comparison solutions is 0.2 mgm. in 100 ml.

COLORIMETRIC METHODS IN THE MICRO-CHEMICAL EXAMINATION OF MINERALS.

By J. ADAM WATSON.

A set of spot reactions for the detection of the elements usually present in minerals is described. A small quantity of the mineral is fused with sodium carbonate and sodium peroxide on a platinum loop. The product is treated with water, and the insoluble residue is extracted with strong hydrochloric acid. The solutions thus obtained are then tested separately for the presence or absence of each element. The test is carried out by placing a drop of the solution on a watch glass, spot plate, or piece of filter paper (depending on the reaction to be carried out), and adding the appropriate reagent, after suitable preliminary treatment to prevent interference by other elements. Tests are described for copper, potassium, gold, magnesium, calcium, strontium, barium, zinc, cadmium, mercury, boron, aluminium, thallium, silicon, titanium, zirconium, tin, lead, phosphorus, vanadium, arsenic, antimony, bismuth, sulphate, chromium, molybdenum, tungsten, uranium, manganese, fluorine, chlorine, iodine, iron, cobalt, nickel.

SALTS OF SILICOMOLYBDIC ACID WITH ORGANIC BASES: THE GRAVIMETRIC DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF SILICA.

By E. J. KING and J. K. WATSON.

In dilute acid solution, one part of silica (SiO_2) combines with twelve parts of molybdate (MoO_3) to form a stable complex, silicomolybdic acid. This acid forms insoluble compounds with organic bases such as coniine, pyridine, pyramidon and others. From the analysis of pyramidon silicomolybdate, obtained by adding pyramidon to a solution of silicomolybdic acid, it appears that three molecules of pyramidon are associated with one of silicomolybdic acid. By recovering silica as the heavy salt of pyramidon silicomolybdate, a weighable precipitate can be obtained in many cases where the amount of silica is too small to determine in the regular manner.

NEW YORK MEETING OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY
AMERICAN CHEMICAL INDUSTRIES TERCENTENARY.

April 22 to 26, 1935.

Section B. Analytical Chemistry.

RUDOLF J. HURKA, Local Asst.

Southeast Ballroom Foyer.

Friday Morning and Afternoon,

April 26, 1935.

Symposium on Recent Advances in Microchemical Analysis.

B. L. CLARKE, Presiding.

- 9⁰⁰—95 B. L. CLARKE. Opening Remarks.
9⁰⁵—96 A. A. BENEDETTI-PICHLER. General Microchemistry.
9³⁰—97 J. B. NIEDERL. Applied Microchemistry.
9⁵⁵— Discussion.

Special Methods and Applications.

- 10⁰⁵—98 C. W. MASON. Chemical Microscopy.
10³⁰—99 A. O. GETTLER. Microchemical Methods in Toxicology.
10⁵⁵— Discussion.
11⁰⁰—100 W. R. KIRNER. Modifications of PREGL's Methods as Applied to the Analysis of Solid Fuels.
11²⁵—101 I. M. KOLTHOFF and ROBERT LIVINGSTON. Catalytic and Induced Reactions in Microchemistry.
11⁵⁰— Discussion.

Industrial Applications.

- 11⁵⁵—102 FRANK SCHNEIDER. Microchemistry in Industry.
12⁰⁵—103 B. L. CLARKE and H. W. HERMANCE. The Role of Analytical Chemistry in Industrial Research. II. Microanalysis.
12²⁵— Discussion.

N. H. FURMAN, Presiding.

- 2⁰⁰—104 W. R. KIRNER. The Direct, Simultaneous Micro-determination of Carbon, Hydrogen, and Oxygen in Pure Compounds also Containing Nitrogen or Sulfur.
2¹⁵—105 B. L. CLARKE, L. A. WOOTEN, and C. H. POTTENGER. A Rapid Method for the Determination of Sulfur in Ferromagnetic Alloys.
2³⁰—106 PAUL L. KIRK. New Technic in Ultramicroanalysis.
2⁴⁵—107 R. H. DALTON. Apparatus for Microanalysis of Gases.
3⁰⁰—108 E. P. CLARK. Semi-Micro Organic Analysis.
3¹⁵—109 FRITZ BREUER. Quantitative Organic Microanalysis under the Handicaps of an ordinary laboratory.

- 325—110 FRANK SCHNEIDER and H. L. VAN METER. An Electrically Heated, Thermostatically Controlled Constant Temperature Device for the PREGL C—H Determination.
 - 335—111 N. H. FURMAN and G. W. LOW, Jr. A Comparison of Several Electrometric and Nephelometric Methods for the Estimation of Small Amounts of Chloride.
 - 350—112 C. W. FOULK and D. R. CLIPPENGER. The Dead-Stop End Point System Applied to the Titration of Halides with Silver.
 - 400—113 V. W. MELOCHE. The Polarograph and the Microdetermination of Potassium.
 - 410—114 V. A. STENGER and I. M. KOLTHOFF. The Detection and Colorimetric Estimation of Micro Quantities of Bromide.
 - 420—115 R. H. MULLER. Photoelectric Colorimetry in Microanalysis.
 - 435—116 W. A. HYNES, M. G. MALKO, and L. K. YANOWSKI. Macro- and Microdetermination of Ferrocyanide Ion by Means of Hexamminocobaltic Chloride. (Luteocobaltamine.)
 - 445—117 LOUIS WALDBAUER and FREDERICK ROLD. Quantitative Spectrographic Studies of Co-Precipitation. III. Fourth Period Elements with Barium Sulfate.
 - 455—118 M. U. COHEN and G. U. WALDEN, JR. An X-Ray Investigation of the Solid Solution Nature of Nitrate-Contaminated Barium Sulfate Precipitates.
 - 510—119 R. L. GARMAN, G. F. KINNEY, and M. E. DROZ. The Use of Multi-Purpose Radio Tubes in Analytical Chemistry.
-

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).

Prof. Dr. A. DADIEU (*wird später ankündigen*).

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung*. Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.

Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.

Prof. Dr. F. FUHRMANN (*wird später ankündigen*).

Privatdozent Dr. J. DONAU (*wird später ankündigen*).

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden*.

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.

Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse*.

Pharmakognostisches Institut der Universität.

Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte*.

Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung*.

II. Chemisches Universitätsinstitut.

Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Tüpfelanalyse*.

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien)*:

- a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
- b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*

Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.

Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgesrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.

Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.

Leiter des organisch-mikroskopischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.

Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung der Professoren Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER unter Assistenz von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.

Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree“ in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtsmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Grenzflächenkatalyse. Von M. KRÖGER. 387 Seiten mit 101 Abb. Verlag S. Hirzel, Leipzig, 1933. Preis brosch. RM 10,50, geb. RM 12,50.

Das vorliegende Werk ist eine Zusammenfassung einer Anzahl von Experimentaluntersuchungen aus der Schule KRÖGERS über Veränderungen physikalischer Eigenschaften pulverförmiger Katalysatoren während des Ablaufes katalytisch beschleunigter Gasreaktionen, bzw. bei der Behandlung mit den einzelnen Reaktionspartnern. Die Untersuchungen erstrecken sich nicht nur auf elektrische und magnetische Eigenschaften der Pulver, wie Leitfähigkeit, dielektrisches Verhalten, magnetische Suszeptibilität etc., vielmehr wird auch versucht, mechanische Eigenschaften, wie Massenänderung, Schallgeschwindigkeit und -dämpfung, zur Charakterisierung des Zustandes des Katalysators heranzuziehen.

In vielen Fällen gestatten die erzielten Resultate einen Einblick in das Reaktionsgeschehen an der Oberfläche des Katalysators, z. B. die Entstehung von Zwischenverbindungen zwischen Katalysator und den Reaktionskomponenten. Besondere Bedeutung dürften die Untersuchungen im Falle von Mischkatalysatoren haben, da sie einen gewissen Einblick in die Funktionen der einzelnen Katalysatorkomponenten gewähren.

Die ausführliche Beschreibung der apparativen Anordnungen, die zum großen Teil auch Physikochemikern nicht geläufig sein dürften, die genaue Darstellung der Versuchsergebnisse, sowie deren eingehende theoretische Diskussion erleichtert das Eindringen in dieses neuartige und originelle Untersuchungsgebiet, das bei weiterer Vervollkommnung sicher viel zur Aufklärung des Mechanismus heterogener Katalysen beitragen wird.

P. KRUMHOLZ.

Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen. Von G. JANDER und O. PFUNDT. 88 Seiten mit 27 Abbildungen. 2. Auflage. Verlag Ferd. Enke, Stuttgart, 1934. Preis brosch. RM 7,40, geb. RM 8,80.

Elektrochemische Methoden gewinnen neuerdings in der analytischen Chemie immer mehr an Bedeutung, da sie einerseits eine oft wesentliche Vereinfachung der analytischen Arbeitsweise bedingen, anderseits mit Erfolg zur Lösung mikrochemischer Aufgaben — der Bestimmung absolut und relativ kleiner Substanzmengen — herangezogen werden können.

Die Verfasser gehen in der vorliegenden Monographie ein anschauliches Bild des derzeitigen Standes der Leitfähigkeitstitation. Nach einer kurzen Darstellung der Theorie und Praxis der Leitfähigkeitsmessung nach der klassischen Brückenmethode wenden sich die Verfasser eingehend der in erster Linie von ihnen entwickelten Methode der visuellen Leitfähigkeitstitation zu. Diese Arbeitsweise gestattet im Gegensatz zu der Brückenmethode eine direkte Ablesung

der jeweiligen Widerstandswerte, erfordert allerdings eine kompliziertere Meßanordnung. Bei den älteren Verfahren mußte der zur Messung verwendete Wechselstrom zunächst gleichgerichtet werden, um eine Ablesung an einem Gleichstromgalvanometer zu ermöglichen. Die Verfasser beschreiben eine Anzahl geeigneter Meßanordnungen unter Verwendung von Elektronenröhren, Thermokreuzen etc. Einen wesentlichen Fortschritt in dieser Richtung bedeutet die Konstruktion eines geeigneten Wechselstromgalvanometers, bei dessen Verwendung eine Gleichrichteranordnung nicht mehr benötigt wird. Durch eine Reihe von Anwendungsbeispielen wird der Leser mit der Praxis und dem derzeitigen Anwendungsbereich der Leitfähigkeitstiteration in Wissenschaft und Technik vertraut gemacht. Eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur ergänzt die jedem Analytiker und vor allem Mikroanalytiker wärmstens zu empfehlende Darstellung.

P. KRUMHOLZ.

Schema zur mikrochemischen Identifikation von Alkaloiden. Von Dr. F. AMELINK, übersetzt von MARCA LAUR. N. V. D. B. Centen's Uitgevers Maatschappij-Amsterdam 1934. 228 Seiten. Geb. fl. 7,90.

An ein kurzes, von N. SCHOORL verfaßtes Vorwort schließen sich eine Einleitung über die Arbeitsweise, Angaben über die verwendeten Reagenzien und über Kristallisationsreize in der Mikrochemie an. Der Hauptteil des Buches ist dem in der Überschrift gekennzeichneten Thema gewidmet. Er enthält die Schilderung über die durch Platinichlorid, Goldchlorid, Mercurichlorid, Kaliumferrocyanid, Kaliumferricyanid, DRAGENDORFF's Reagens, 50%ige Kalilauge und Pikrolonsäure erzielten Kristallfällungen in kleinsten Mengen von Alkaloiden, verwandten, synthetischen, medizinisch gebrauchten Verbindungen, Cautharidin, Santonin. In einigen Fällen, wo die Kristallform, eventuell die Angabe der Doppelbrechung, der Art der Auslöschung und der Additions- und Subtraktionsfarben mit Gipsplättchen zur Identifizierung der Verbindung nicht ausreichen, werden noch Kristallfällungsreaktionen oder Farbenreaktionen mit anderen Reagenzien angeführt. Im ganzen sind 95 Verbindungen in dieser Art bearbeitet, ferner die durch Sublimation oder mit Hilfe eines ausgehöhlten Objektträgers aus 7 Alkaloiddrogen, bzw. Extrakten angefertigten Alkaloidpräparate. Den Abschluß bilden eine Literaturliste, eine Schmelzpunkttabelle der verwendeten Verbindungen (nach KEMPF-KUTTER und Angaben von N. SCHOORL), 270 saubere Zeichnungen von im Buchtext beschriebenen Kristallfällungen in 60—360facher linearer Vergrößerung und eine tabellarische Übersicht der gewonnenen Befunde.

Als Zweck des Buches bezeichnet der Verfasser, ein einfaches Schema zur Identifizierung von Alkaloiden zu geben. Sicherlich kann das Buch zur Feststellung der darin behandelten Substanzen gute Dienste leisten, und die einfache Methodik, die Beschränkung auf acht Reagenzien werden von jedem Untersucher als Vorteile gewertet werden. Immerhin ist die analytische Sicherheit des Befundes eingeschränkt, wenn noch mit der Anwesenheit anderer ähnlicher oder die Reaktionen beeinflussender Verbindungen gerechnet werden müßte. Auch die Beeinflussbarkeit des Kristallhabitus durch kleinste Variationen der Versuchsbedingungen mahnt zur Vorsicht bei der Bewertung des Reaktionserfolges.

Störend wirken die zum Teil unzulängliche Berücksichtigung der neueren Literatur (ROSENTHALER-TUNMANN, Pflanzenmikrochemie, G. KLEIN's histochemisches Praktikum, A. MAYRHOFER's Mikrochemie der Arzneimittel und Gifte fehlen z. B. im bibliographischen Register ganz, von H. MOLISCH, Mikrochemie der Pflanzen ist nur die Auflage 1913 zitiert), die stellenweise vorkommenden Mängel der Übersetzung und die Angabe, daß Cantharidin, Santonin gewöhnlich zu den Alkaloiden gerechnet werden.

R. WASICKY.

Bibliography of the more important heavy metals occurring in food and biological material (for the years 1921 to 1933 inclusive). Compiled for the Society of Public Analysts and other analytical chemists. Price to members of the society: 2 s.; price to non-members: 3s. London 1934.

Die Bibliographie der wichtigeren, in Lebensmitteln und anderem biologischen Material vorkommenden schweren Metalle umfaßt die Jahre 1921 bis 1933 und erstreckt sich auf Antimon, Wismut, Cadmium, Chrom, Kobalt, Kupfer, Blei, Mangan, Quecksilber, Nickel, Thallium, Zinn und Zink. Bei den einzelnen Arbeiten wird angegeben: Autor, Titel der Arbeit, Zeitschrift, Datum der Veröffentlichung und Referierblatt (The Analyst, The Journal of the Chemical Soc. of London, The Journal of the Soc. of Chem. Industry, Brit. Chem. Abstr., Chem. Abstr., Nutrition Abstr.). Da die einschlägige Literatur so ziemlich vollständig angegeben ist, kann das Schriftchen Interessenten empfohlen werden. Es wird bezogen vom Herausgeber der Zeitschrift: The Analyst 85, Eccleston Square, London, S. W/1.

R. WASICKY.

Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. Von FR. FEIGL. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1935. 513 Seiten. Preis brosch. RM 26,40; geb. RM 28,—.

Es hieße Eulen nach Athen tragen, wenn ich mich bemühte, in dieser Zeitschrift die Bedeutung von FEIGL's Buch „Tüpfelreaktionen“ für die Entwicklung der qualitativen Analyse in den letzten Jahren zu betonen. Wer „klassische“ Bücher schreibt, dem braucht kein weiteres Lob gebracht zu werden!

Im Vergleich mit der ersten Auflage ist die zweite wesentlich vermehrt. Der Umfang ist von 387 auf 513 Seiten gestiegen. In der theoretischen Einleitung sind besonders die Abschnitte über induzierte Reaktionen und über die spezifische Wirksamkeit bestimmter Atomgruppen erweitert oder umgearbeitet worden. Überdem wurde im speziellen Teil die umfangreiche Literatur der letzten drei Jahre aufgenommen, was in einem sich so schnell entwickelnden Wissenschaftszweig wie die Tüpfelanalyse vom Leser als wertvoller Behelf geschätzt werden wird.

Die bedeutendste Neuheit ist aber meines Erachtens zweifelsohne der neue Abschnitt von 70 Seiten über die Verwendung von Tüpfelreaktionen in der organisch-qualitativen Analyse. Wenn auch Vollständigkeit auf diesem Gebiete noch keineswegs erreicht worden ist, so muß doch diese erste zusammenfassende Übersicht mit Freude begrüßt werden. Nicht nur ist die schon ziemlich umfangreiche Literatur hier kritisch zusammengestellt, sondern eine Menge Lücken sind durch schöne, hier zum ersten Male veröffentlichte

Untersuchungen FEIGL's und seiner Schüler ausgefüllt worden. Es sieht aus, als ob gerade auf diesem so komplizierten Gebiete der organischen Analyse die Vielseitigkeit der Tüpfelmethode die lange ersehnte Rettung bringen wird!

Wenn ich also die jetzige Erweiterung des Buches als einen wesentlichen Gewinn ansehe, so möchte ich doch vor weiterer Ausdehnung des Umfanges warnen. Die große Bedeutung des Buches liegt m. E. in seiner Zweckmäßigkeit als tägliches Hilfsbuch. Vollständig ist es ja doch nicht, darf und kann es auch nicht sein. Es möge sich auch hier in einer Beschränkung und einer kritischen Auswahl der Meister zeigen!

C. J. VAN NIEUWENBURG.

Mikrochemie des Blutes. Von Dr. FRIEDRICH RAPPAPORT (Wien). 206 Seiten, mit 51 Textfiguren. Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig 1935. Preis brosch. RM 15,—, geb. RM 16,80.

Die Reihe der Monographien aus dem Gesamtgebiete der Mikrochemie, die der um die Ausbreitung der Mikrochemie sehr verdiente Verlag Emil Haim & Co. in Wien seit einigen Jahren herausbringt, erfährt durch das vorliegende Werk eine wertvolle Bereicherung. Der Verfasser hat sich die Aufgabe gestellt, aus der großen Zahl der in den letzten Jahren ausgearbeiteten mikrochemischen Blutuntersuchungsmethoden hauptsächlich solche auszuwählen, die rasch, genau, mit einfachen Apparaturen und geringen Mitteln durchzuführen sind. Diese Aufgabe konnte gerade er umso eher erfolgreich durchführen, als er Gelegenheit hatte, alle für die Blutuntersuchung in Betracht kommenden Verfahren an einem mannigfaltigen Krankenmaterial eines Spitals, sowie auch im Tierexperiment zu erproben und zu kontrollieren. Dabei ergab sich für ihn recht oft die Möglichkeit und Notwendigkeit, bereits vorhandene Methoden zu verbessern, den klinischen Bedürfnissen anzupassen und zu vereinfachen, wobei er bemüht war, die Vereinfachung nicht etwa auf Kosten der Genauigkeit zu erreichen. Aber auch eine Reihe neuer, vom Autor in den letzten Jahren ausgearbeiteter und in verschiedenen Zeitschriften veröffentlichter Mikromethoden sind hier zum ersten Male zusammengefaßt. Das Buch hat nach Ansicht des Referenten den großen Vorzug, daß es ein Autor geschrieben hat, der auf dem Gebiete der chemischen Blutanalyse eine jahrelange Erfahrung aufweist und der die quantitative Mikroanalyse auch durch schöne Originalmethoden bereichert hat. Es fanden nur solche Verfahren Aufnahme, die sich in der Praxis des Verfassers als besonders brauchbar erwiesen haben.

Der Wert der Monographie für den Kliniker wird noch dadurch erhöht, daß jedem Abschnitt ausführliche, zahlenmäßige Angaben über die unter physiologischen Verhältnissen beobachteten Werte der Blutbestandteile und deren normale Schwankungen, sowie Angaben über die bei den üblichen Belastungsproben und bei den wichtigsten Krankheitsbildern erhaltenen Zahlen angefügt sind. Gerade diese Zahlenangaben und ihre Auswertung, die in ähnlichen Methodenbüchern entweder gar nicht oder nur ungenau und unvollständig angegeben sind und oft erst mühsam aus der Literatur zusammengesucht werden müssen, dürften sehr willkommen sein. Trotz der Fülle an hier zu besprechenden Methoden gelang es dem Verfasser, den Umfang des Werkes in mäßigen Grenzen

zu halten. Die einzelnen Verfahren sind klar, übersichtlich und genau beschrieben und vielfach durch sorgfältig ausgeführte Abbildungen erläutert. Von diesen hätten allerdings manche ohne Einbuße an Klarheit auch wegleiben können.

Der Stoff ist in 11 Kapitel gegliedert. Im ersten Kapitel wird die Bestimmung des spez. Gewichtes, des Wassergehaltes und der Refraktion des Blutes, im zweiten in sehr ausführlicher Weise die Blutgasanalyse nach VAN SLYKE beschrieben. Der 3. und 4. Abschnitt behandeln die Bestimmung der Anionen (Chlor, Jod, Phosphor), von denen der Bestimmung des Phosphors und seiner verschiedenen Fraktionen ein breiter Raum gewidmet ist, sowie die Bestimmung der Kationen (Na, K, Ca, Mg, Fe). Neben sog. Halbmikromethoden werden auch Mikromethoden beschrieben, die nur außerordentlich geringe Mengen von Blut (0,02—0,1—0,2 ccm) erfordern. Eine ausführliche Darstellung erfährt naturgemäß die wichtige Bestimmung des Rest-Stickstoffes, sowie seiner einzelnen Fraktionen (Harnstoff, Ammoniak, Aminosäure, Harnsäure, Kreatin und Kreatinin, Indikan). Die folgenden Kapitel enthalten die Bestimmung des Eiweiß und seiner Fraktionen, ferner der Kohlehydrate und seiner Derivate, sowie der Ketonkörper. Der Beschreibung der Blutzuckerbestimmung nach HAGEDORN-JENSEN und der Modifikation nach FUJIZA AKIJI und DANZO IWATAKI, sowie einer Modifikation des Autors mit nur 0,02 ccm! Blut ist ein bemerkenswerter Anhang über die Nüchternwerte des Blutzuckers unter verschiedenen Umständen, über Kohlehydrattoleranzprüfung und die dabei beobachteten Blutzuckerwerte angeschlossen. Auch die Bestimmung der Fruktose, der Galaktose und des Dioxyacetons findet Berücksichtigung. Die drei letzten Kapitel sind der Bestimmung der Fette und Lipoide, der Gallenfarbstoffe und der Blutfermente gewidmet.

In einem Anhang beschreibt der Autor die für die quantitative Analyse erforderlichen Geräte, insbesondere die Meßgeräte und die Bereitung von Normallösungen, ferner die Prinzipien der Kolorimetrie und die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration nach MICHAELIS. Dieser Abschnitt enthält allerdings nach Ansicht des Referenten für den Anfänger zu wenig und für den Vorgesrittenen manches Überflüssige. Vor allem ist der Abschnitt über die Bereitung der Normallösungen und deren Stellung zu wenig ausführlich gehalten.

Schließlich sollen an dieser Stelle auch einige Wünsche geäußert werden. Recht vorteilhaft wäre es, wenn ein Kapitel zusammenfassende Angaben über die Vorbereitung zur Analyse, sowie über die Art und Menge der für die Hemmung der Gerinnung erforderlichen Stoffe enthielte. Und da das Buch für das chemische Laboratorium der Klinik, somit für einen Untersucherkreis bestimmt ist, der mit den heiklen Methoden der quantitativen Mikroanalyse nicht so vertraut ist, sollten nach jeder Bestimmungsmethode in einem kurzen Abschnitt die möglichen Fehlerquellen, die bei der Bestimmung auftretenden Schwierigkeiten und die Fehlerbreite besprochen werden; es sei denn, daß man sich auf den einzig richtigen Standpunkt stellt, daß solche subtile Methoden überhaupt nur von einem mit diesen Untersuchungen ständig beschäftigten Mikroanalytiker ausgeführt werden, wie dies ja im Laboratorium des Autors der Fall ist.

Im ganzen stellt die vorliegende Monographie, die auf den neuesten Stand der mikrochemischen Blutuntersuchungsmethodik gebracht ist, ein wertvolles, für das chemische Laboratorium der modernen Klinik unentbehrliches Hilfsbuch dar.

H. LIEB.

Die Mikrogasanalyse und ihre Anwendung. Von H. SCHWARZ, Priv.-Doz. a. d. Universität Wien. 286 S., 52 Abb. Emil Haim. Wien und Leipzig, 1935. Brosch. RM. 21.—, geb. RM. 22.80.

Das sehr wertvolle Laboratoriumsbuch wendet sich an Mediziner, Biologen, Chemiker, Botaniker und Techniker und bietet ihnen allen das, was man von einem guten, praktischen Führer nur wünschen kann. Es ist leicht faßlich geschrieben, weicht den Anfänger in alle Bosheiten und Tücken der gasanalytischen Methodik ein und schildert alle gangbaren Methoden der Mikrogasanalyse im besonderen, aber auch der biologischen und klinischen Gasanalyse überhaupt.

Ausgehend von einer elementaren Einführung in gasanalytisches Arbeiten behandelt der Verf. die quantitative Bestimmung aller in Betracht kommenden Gase und alle wesentlichen, derzeit in Gebrauch stehenden Apparate die für gasanalytisches Arbeiten verwendet werden, an der Hand guter, instruktiver Abbildungen. Die Methoden von VAN SLIKE, jene von BARCROFT, die Methoden der indirekten Kalorimetrie, die Verfahren bei der Bestimmung der alveolaren Gasspannung, bei der Blutgasanalyse, die Schlagvolumbestimmung und Blutmengenbestimmung mit Hilfe von Gasgemischen werden behandelt. Aus allem sieht man das Urteil und die Anleitung des erfahrenen Laboratoriumsforschers. Das Buch ist vortrefflich geschrieben und vom Verlag mit sehr guten, instruktiven Abbildungen ausgestattet. Es sei allen jenen, welche sich mit gasanalytischer Arbeit befassen, auf das wärmste empfohlen, da es in zusammenfassender Weise auf engem Raum und in didaktisch guter und durchaus richtiger Darstellung alles enthält, was man irgendwie bei gasanalytischen Arbeiten braucht.

A. DURIG.

Handbook of Chemistry. Compiled and Edited by NORBERT ADOLPH LANGE, Ph. D. Assisted by GORDON M. FORKER, B. S. (Chem. Eng.) with an Appendix of Mathematical Tables and Formulas by RICHARD STEVENS BURLINGTON, Ph. D. Handbook Publishers, Inc. Sandusky, Ohio 1934. XIV und 1265 und App. 248 und Index 29.

Die Benützung von ausführlichen Tabellenwerken ist durch deren großen Umfang (und nicht nur hiedurch) erschwert, ihre Anschaffung für den einzelnen Chemiker fast unmöglich. Das vorliegende Buch soll sie in einem großen Ausmaß ersetzen, enthält aber außer den Tabellen über physikalische Konstanten noch eine Fülle von auf vielen Gebieten praktisch wichtigen Tabellen, überdies eine Reihe von praktischen Laboratoriumsvorschriften, aus den verschiedensten Gebieten. Man findet z. B. eine Tabelle über die Zusammensetzung von Urin und Blut, eine ausführliche Tabelle zur Berechnung von Analysen, eine Tabelle über die tödliche Dosis Kupfersulfat für Fische, einen Grundriß der qualitativen Analyse, Vorschriften zum Anbringen von haltbaren Schriftzeichen aus Glas und Porzellan u. v. a. Der mathematische Anhang enthält Formeln aus der Algebra, der analytischen Geometrie, die Regeln der

Differentiation, unbestimmte und bestimmte Integrale und Zahlentabellen, die außer den üblichen noch eine Reihe weiterer sehr nützlicher enthalten. Ist so der Umfang des Buches ein sehr weiter, so scheint es dem Referenten doch, daß bei einzelnen Abschnitten eine allzu willkürliche Auswahl getroffen wurde, wie z. B. bei dem über organische Reagenzien in der anorganischen Analyse — man vergleiche hiemit etwa die vollständige und übersichtliche Zusammenstellung im Chemiker-Kalender — und besonders bei dem Abschnitt über die gebräuchlichen physikalisch-chemischen Gleichungen (im ganzen 6 Seiten), der sich überdies nicht gerade durch besondere Korrektheit auszeichnet. Andererseits hätte bei einzelnen Tabellen sehr viel Platz gespart werden können, z. B. bei der über die Dichte wässriger Lösungen, wo bei jeder Substanz die Konzentration Gramm/Liter, Pfund/U.S.Gallon und Pfund/Kubikfuß und die Dichten als spez. Gewicht, als Grad Baumé und als Grad Twaddell angegeben ist.

Wenn sich der Herausgeber bei einer Neuauflage des ausgezeichnet gedruckten und vorbildlich ausgestatteten Buches, welche wir ihm bald wünschen, entschließen könnte das Buch straffer zu gliedern und in zwei Teile, einen ev. schwächeren aber ausführlicheren wie bisher, theoretischen und einen praktischen zu teilen, so wird es einem dringenden Bedürfnis besser noch als in der vorliegenden Gestalt entsprechen und nicht nur am Arbeitstisch des praktisch tätigen Chemikers, sondern auch am Schreibtisch des Chemikers, Physikers, Betriebs- und beratenden Ingenieurs, Patentanwaltes und vieler anderer zu finden sein.

PH. GROSS.

VARIA.

Geh. Medizinalrat Prof. Dr. Abderhalden, Direktor des Physiologischen Institutes der Luther-Universität Halle-Wittenberg, wurde von der *Società Lombarda di medicina, sezione dell'Accademia Medica Lombarda* in Mailand, und der *Pontificia Accademia delle Scienze (Nuovi Lincei) Città del Vaticano* in Rom zum korrespondierenden Mitglied ernannt.

Hofrat Dr. Josef Maria Eder, Wien, Prof. für Photochemie, Photographie und Spektralanalyse, vollendete am 16. März sein 80. Lebensjahr.

Maison de la Chimie. Das Haus der Chemie in Paris, dessen Errichtung zu Ehren M. BERTHELOTS bei der Feier seines 100. Geburtstages beschlossen wurde, ist zu Ende des vorigen Jahres fertig gestellt worden. Es soll den Chemikern aller Nationen, aber auch Vertretern anderer Fächer für wissenschaftliche Kongresse und Veranstaltungen dienen. Außer Empfangs- und Verwaltungsräumen enthält das Haus viele kleine und größere Gesellschafts- und Arbeitszimmer, einen großen Hörsaal, Bankettsäle, deren größter 450 Personen, und einen Kongreßsaal, der fast 1000 Personen faßt. Im rechten Flügel des Gebäudes ist die Bibliothek untergebracht, deren neuartige Einrichtungen den Benützern schnellstes Zurechtfinden und Lieferung der verlangten Werke in kürzester Zeit ermöglichen.

Die eigentliche Eröffnungsfeier fand am 1. Dezember 1934 in Gegenwart des Präsidenten der Republik statt. Nach der Eröffnungsrede des Vorsitzenden A. BEHAL sprachen Vertreter der verschiedensten Staaten und aus allen Reden war der Wille zu internationalem Zusammenarbeiten zu erkennen. Im Namen der Regierung sprach der Kriegsminister General MAURIN die Hoffnung aus, die Maison de la chimie möge eine Maison de la paix sein.

Prof. Dr. Josef Tillmanns, a.-o. Prof. der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität und Direktor des städt. Nahrungsmittel-Untersuchungsamtes Frankfurt a. M., ist am 2. Februar verschieden. Der Heimgegangene stand seit 30 Jahren in Diensten der Stadt. 1909 übernahm er die Leitung der neugegründeten Abteilung am Hygienischen Institut, dem 1913 das Nahrungsmittel-Untersuchungsamt angegliedert wurde. TILLMANNs wirkte dort in vorbildlicher Weise zugleich als Forscher, dessen Name in Fachkreisen bestens bekannt gewesen ist.

Geheimrat Prof. Dr. phil., Dr. Ing. E. h., Dr. med. h. c., Dr. d. Staatsw. E. h., Dr. rer. nat. E. h., Dr. jur. E. h., Dr. d. Landwirtschaft E. h., Dr. phil. nat. h. c., D. theol. Carl Duisberg, Vorsitzender des Aufsichts- und Verwaltungsrates der I. G. Farbenindustrie A.-G., ist am 19. März 1935 in seinem 74. Lebensjahre gestorben.

Prof. Dr. Bohuslav Brauner, emerit. Ordinarius für Chemie an der Tschechischen Universität in Prag, ist dort vor kurzem im 80. Lebensjahr gestorben. Er hat auf dem Gebiet der seltenen Erden und der Atomgewichtsbestimmung gearbeitet und war Ehrendoktor der Universität Manchester, Mitglied der Akademien der Wissenschaften zu Prag und Krakau, sowie Ehrenmitglied vieler chemischer Gesellschaften in Europa und Amerika.

Prof. Dr. Fritz Ephraim, Vorstand des Institutes für organische Chemie der Universität Bern, Verfasser des bekannten Lehrbuches für anorganische Chemie, ist am 17. Januar 1935 in Bern gestorben.

Prof. Dr. F. L. Hahn, zuletzt in Paris an der Sorbonne im Laboratoire de Chimie Générale tätig, hat einen Ruf an die Technische Hochschule in Quito-Ecuador angenommen.

Tagung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft. Anlässlich der Tagung der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft (beginnend am 22. April 1935 in New York) fand am 26. April 1935 ein Meeting der Mikrochemiker statt, zu welchem von 39 Vortragenden 25 Referate, Vorträge usw. (vgl. S. 265) angemeldet wurden. Ein ausführlicher Bericht über diese Tagung wird in einem der nächsten Hefte der Mikrochemie erscheinen.

Auf zahlreiche Anfragen teilen wir mit, dass
Bildnisse (in Kupfertiefdruck)
von

Fritz Pregl

und

anderen prominenten Mikrochemikern

Bildformat 33×46 cm, Kartonformat 35×50 cm,
zum Preise von je ö. S. G.— bei uns erhältlich sind.

Emil Kaim & Co.,

Wien, I., Maria Theresien-Strasse 10